# Beiträge zur Frage der Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Medien.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Gerhard Neemann

aus Schönfeld.

Rostock

Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei

1931

Referent: Professor Dr. Walden.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. V. 1931.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gewidmet
dem Andenken meines Vaters

Mit dem Versuch, die Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Lösungsmittel, in dem die Reaktion sich abspielt, aufklären zu helfen, bewegen wir uns auf einem Gebiet, das so lange die Chemie als Wissenschaft existiert, ihre besten Köpfe beschäftigt hat, ohne daß es trotz vieler bedeutender Teilerfolge gelungen wäre, eine vollkommene Klärung zu erreichen. Das „corpora non agunt nisi fluida" der Alchimisten zeigt, wie frühzeitig die Lösung als chemisches Problem dem Chemiker entgegentrat, und die angestrengte Suche derselben Alchimisten nach dem Alkahest, dem idealen Lösungsmittel, das imstande wäre, jeden festen Körper aufzulösen, beweist, welche Bedeutung sie der Lösung und dem Lösungsmittel beimaßen. Erst die Ionentheorie und das Studium der osmotischen Erscheinungen, die die Anwendung der Gasgesetze auch auf die ideale Lösung gestatteten, brachten eine gewisse Klärung in den Chemismus der Lösung. Alle diese Untersuchungen jedoch bezogen sich zunächst nur auf das Wasser als Lösungsmittel. Als Raoult seine kryoskopischen Versuche anstellte und das Gesetz fand, daß molekulare Mengen gelöster Stoffe in gleichen Raumteilen Wasser den Gefrierpunkt des letzteren um annähernd den gleichen Betrag verringerten, und er dazu überging, diese Versuche mit Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln zu wiederholen, die dasselbe Ergebnis zeitigten, rückte das Studium der organischen Lösungsmittel in den Vordergrund. Es lieferte dem Forscher ein überaus fruchtbares Betätigungsfeld besonders, als sich auch die Anschauung, diese organischen Lösungsmittel seien indifferent, d. h. nicht zur Dissoziation der in ihnen gelösten Elektrolyte und damit zur Stromleitung befähigt, als falsch erwies. Es setzte nun die Untersuchung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln ein. Um die systematische Erforschung dieses Gebietes hat sich besonders P. Walden sehr verdient gemacht.

Das eifrige Studium der Lösungen und der nichtwässerigen Lösungsmittel ließ das alte Problem des Chemismus des Lösungsvorganges und der Rolle, die das Lösungsmittel

in diesem Vorgang spielt, wieder akut werden. War der Lösungsvorgang bisher nur als physikalischer Vorgang betrachtet worden, so zeigte es sich jetzt, daß er als chemischer Prozeß gedeutet werden mußte. Mendelejeff[1]) hatte von jeher diese Anschauung vertreten und verteidigt. Er hatte seine Hydrattheorie aufgestellt, die die Lösung als flüssiges System auffaßt, in dem Assoziation der Molekeln zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff stattfindet. Erst diese assoziierten Molekeln sind der Dissoziation unterworfen. W. Ostwald und Ciamician[2]) kommen zu der Ansicht, daß die Dissoziation durch Anlagerung von Wassermolekülen an die Ionen entsteht, auch Hantzsch[3]) betrachtet die Hydratation als Vorstufe der Ionisation und die Ionen als Hydrate. Carrara[4]) sieht in der Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff die Ursache der Ionenbildung. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die Hülle der Molekeln desselben um die Molekeln des gelösten Stoffes verhindern den Ausgleich der Ladungen. W. Plotnikow[5]) kommt bei seinen Untersuchungen über die Ionisation von Nichtelektrolyten und schlechten Elektrolyten in Benzol, Chloroform, Aether zu dem Schluß, daß die elektrische Leitfähigkeit ihre Ursache in chemischer Wechselwirkung zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel hat. Man kann für jedes Lösungsmittel einen Körper finden, der mit ihm eine gut leitende Lösung bildet. Bedingung hierfür ist die Resonanz der Atomschwingungen. Die Bildung von Solvaten, also komplexen Molekülen, setzt die Schwingungszahl herab, so daß man solche Lösung auch mit Körpern bekommt, die außerhalb der Lösung keinen Zusammenhang der Atomschwingungen aufweisen.

Die Ursache der Solvatation muß man wohl in der Betätigung von Nebenvalenzen suchen, ähnlich wie sie Werner in den komplexen Metallionen nachgewiesen hat.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen des Lösungsvorganges und seiner Beziehungen zu dem lösenden Medium wird nun auch die Reaktionsgeschwindigkeit in den nicht-

---

1) Entnommen Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 31.

2) Ciamician, Zeitschr. phys. Chem., 6, 403 (1890).

3) A. Hantzsch, Zeitschr. Elektrochem., 24, 216 (1918).

4) Entnommen Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 32.

5) W. Peotnikow, Zeitschr. Elektrochem., 19, 211 (1913).

wässerigen Lösungsmitteln experimentell erforscht, wenn auch nicht annähernd in demselben Umfange. Die ersten Angaben über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit finden wir in einer Arbeit von Berthelot gemeinsam mit Péan St. Gilles[6]) „Recherches sur les affinités" im Jahre 1862. Die Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol wird von ihnen verfolgt: 1. ohne lösendes Medium, 2. in Benzollösung, und 3. in Aetherlösung. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Esterbildung ohne Medium mit höchster, in Benzol mit erheblicher, in Aether mit verschwindend geringer Geschwindigkeit vor sich geht, und betonen den spezifischen Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion, die sich in ihm abspielt. An eine systematische Bearbeitung dieser Frage ging zuerst N. Menschutkin. 1887 tritt er zuerst mit einer Arbeit[7]) hervor über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Alkoholen und Essigsäureanhydrid in Hexan, Benzol und Xylol. Er findet einen erheblichen Einfluß des Lösungsmittels. Die Geschwindigkeit der Esterbildung nimmt zu in der Reihenfolge Benzol, Xylol, Hexan und zwar für die Veresterung der verschiedenen Alkohole in demselben Verhältnis. Menschutkin kommt zu dem Schluß, daß eine Reaktion zwischen zwei Stoffen nur in einem für sie geeigneten Medium vor sich gehen wird, während in einem andern Medium die Geschwindigkeit der Reaktion sich als zu klein erweist. Das Lösungsmittel geht mit einem gewissen Koeffizienten in die Reaktion ein. In einer zweiten Arbeit[8]) untersucht er die Affinität von Halogenalkylen und organischen Basen in der Form, daß er die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Halogenalkyle mit Triaethylamin bestimmt. Die Benutzung verschiedener lösender Medien (Benzol und Aceton) führt ihn wieder zu der Beobachtung eines spezifischen Einflusses des Lörungsmittel. Er findet außerdem, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt in der Reihenfolge J > Br > Cl und mit zunehmendem Molekulargewicht in homologen Reihen, ferner daß die Iso-Verbindungen der Halogenalkyle langsamer reagieren als die normalen. Zum Schluß dieser Arbeit kündigt er bereits an, daß er demnächst Untersuchungen über den Einfluß der „fälschlich indifferent genannten Lösungsmittel"

---

6) Entnommen Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 399.

7) N. Menschutkin, Zeitschr. phys. Chem., 1, 611 (1887).

8) N. Menschutkin, ibid., 5, 589 (1890).

auf die Reaktion des Triaethylamins mit Alkylhalogeniden veröffentlichen werde. Diese Arbeit [9]) erschien schon einen Monat später und brachte die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Triaethylamins mit Aethyljodid in 23 verschiedenen Lösungsmitteln. Seine Ergebnisse seien in folgender Tabelle wiedergegeben. Als Konzentration wählte Menschutkin 1 Volumen der Mischung äquimolekularer Mengen des Amins und Jodids + 15 Volumen des Lösungsmittels. Die Versuchstemperatur war 100° C. Die Verhältniszahlen in der 3. und 4. Kolonne der Tabelle beziehen sich links auf Hexan = 1, rechts auf Benzylalkohol = 100.

Tabelle I.

| Lösungsmittel | Geschwindigkeitskonstante | Verhältniszahlen | |
|---|---|---|---|
| Hexan | 0,00018 | 1 | 0,13 |
| Heptan | 0,000235 | 1,3 | 0,17 |
| Xylol | 0,00287 | 15,5 | 2,2 |
| Benzol | 0,00584 | 38,2 | 4,4 |
| Chlorpropyl | 0,00540 | 30 | 4,0 |
| Chlorbenzol | 0,0231 | 128 | 17,4 |
| Brombenzol | 0,0270 | 150 | 20,3 |
| α-Bromnaphthalin | 0,1129 | 627 | 84,9 |
| Aethylisoamylaether | 0,000630 | 3,5 | 0,47 |
| Aethylaether | 0,000757 | 4,2 | 0,57 |
| Phenetol | 0,0212 | 117,7 | 16,0 |
| Anisol | 0,0403 | 223,9 | 30,3 |
| Isobutylacetat | 0,00577 | 32,1 | 4,3 |
| Aethylacetat | 0,0223 | 123,9 | 16,7 |
| Aethylbenzoat | 0,0259 | 143,9 | 19,4 |
| Isobutylalkohol | 0,0258 | 143,3 | 19,4 |
| Aethylalkohol | 0,0366 | 203,3 | 27,5 |
| Allylalkohol | 0,0433 | 240,5 | 32,5 |
| Methylalkohol | 0,0516 | 286,6 | 38,0 |
| Benzylalkohol | 0,133 | 742,2 | 100,0 |
| Aceton | 0,0608 | 337,7 | 45,7 |
| Aceton+Wasser (14,5+0,5) | 0,0889 | 493,9 | 66,9 |
| Acetophenon | 0,1294 | 718,7 | 97,3 |

Der erhebliche Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar. Die höchsten

9) N. Menschutkin, Zeitschr. phys. Chem., 6, 41 (1890).

Geschwindigkeiten findet Menschutkin in den sauerstoffhaltigen Medien, Alkohol, Estern, Ketonen, die niedrigsten in den Kohlenwasserstoffen und den aliphatischen Aethern. Aromatische Körper zeigen im allgemeinen höhere Geschwindigkeiten wie die aliphatischen. Noch höhere Geschwindigkeiten zeigen sich in den Verbindungen der Naphthalinreihe. In aliphatischen homologen Reihen nimmt die Geschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht ab. Der Eintritt von Chlor und Brom erhöht die Geschwindigkeit, während der Eintritt der $CH_3$-Gruppe in den Benzolkern die Geschwindigkeit vermindert. Die Untersuchung der Reaktion zwischen Triaethylamin und Propyljodid in den vier Medien Benzol, Brombenzol, Aceton und Acetophenon ergibt, wie zu erwarten, geringere Werte für die Geschwindigkeitskonstante, die Abstufung derselben aber zeigt annähernd die gleichen Verhältnisse. Menschutkin kommt ganz allgemein zu dem Schluß, daß die Wahl des Lösungsmittels von weitgehendem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Eine Komponente der Reaktion im Ueberschuß kann gleichfalls ein für den Verlauf der Reaktion günstiges oder ungünstiges Medium darstellen. Er führt seine Versuche an über die Bildung von Acetanilid aus Anilin und Essigsäure. Ein Ueberschuß von Anilin hemmt den Ablauf der Reaktion, ein Ueberschuß von Essigsäure begünstigt ihn. In Bezug auf den Lösungsvorgang schließt Menschutkin aus seinen Ergebnissen: „Der Lösungsprozeß zweier miteinander mischbarer Flüssigkeiten ist, wie es viele Chemiker schon längst annahmen, die erste Phase desjenigen Prozesses, welcher in weiteren Phasen eben der chemische Prozeß ist."

In einer dritten Arbeit [10]) endlich untersucht er den Einfluß der Seitenkette am Benzolring auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er gibt zunächst ein praktisches Beispiel für die Anwendung der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen. Die aliphatischen Amine, ebenso wie die Aminogruppen der Seitenketten am Benzolring reagieren mit Methylbromid schneller als mit Allylbromid, hingegen die Aminogruppe des Anilins und seiner Homologen umgekehrt schneller mit Allylbromid als mit Methylbromid. Diese Beziehungen erweisen sich in verschiedenen Lösungsmitteln (untersucht wurden Benzol, Xylol, α-Bromnaphthalin, Acetophenon, n-Propanol und Methanol) als gültig. Menschutkin gründet darauf eine Methode zur Unterscheidung der Aminogruppe am Ben-

10) N. Menschutkin, Zeitschr. phys. Chem., 34, 157 (1900).

zolkern und in der Seitenkette. Die weitere Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Allylbromid und den drei Toluidin-Isomeren zeigte eine Verschiebung der Maximalgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln. Während jeweils das o-Toluidin am langsamsten reagierte, erreichte in Benzol und Bromnaphthalin das m-Toluidin die höchste Geschwindigkeit der drei Isomeren, dagegen in Aceton, Acetophenon und Propanol das p-Toluidin. Diese Verschiebung der Maximalgeschwindigkeiten wiederholt sich aber nicht bei den Xylidinen. Menschutkin untersucht zwei Reihen in Benzol und Aceton, 1. die Orthoreihe (Aminogruppe an 1, eine Methylgruppe an 2 oder 6 fixiert) und 2. die Metareihe (Aminogruppe an 1, eine Methylgruppe an 3 oder 5 fixiert). Die Maximalgeschwindigkeiten fallen, in beiden Lösungsmitteln gleich, in der Orthoreihe auf Orthometa-Xylidin, in der Metareihe auf Metapara-Xylidin.

Als Schlußergebnis seiner Untersuchungen erklärt Menschutkin, daß die physikalischen Konstanten der Lösungsmittel nur entfernte Beziehungen zu den Reaktionsgeschwindigkeiten haben könnten. Die chemischen Eigenschaften der Medien hätten wohl erheblichen Einfluß, erklärten aber die Erscheinungen nicht immer. Man sollte denken, daß hierbei die dissoziierende Kraft der Medien ins Spiel käme. Dann aber müßte für verschiedene Reaktionen in demselben Lösungsmittel dieselbe Geschwindigkeitsskala vorhanden sein. Das sei aber nicht der Fall, da z. B. für die Reaktionen des Triaethylamins mit Aethyljodid Aceton eines der aktivsten, hingegen für die Reaktion des Aethyljodids mit dem Aethylsulfid nach Carrara eines der trägsten Medien sei.

Immerhin, die Erwähnung eines möglichen Einflusses der dissoziierenden Kraft ist wichtig. Für die dissoziierende Kraft eines Mediums ist in erster Linie seine Dielektrizitätskonstante maßgebend, und die gefundenen Beziehungen der Dielektrizitätskonstante zu der Ionen- und Solvatbildung in den Lösungsmitteln ließ ähnliche Beziehungen zu der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Lösungsmittel sehr wahrscheinlich erscheinen. Tatsächlich konnten solche Beziehungen in zahlreichen Fällen festgestellt werden. Es handelt sich bei den in Frage stehenden Versuchen durchweg um die Messung von Umlagerungsgeschwindigkeiten. Wislicenus[11]) untersuchte die Umlagerung des Formyl-

11) W. Wislicenus, Ann., 291, 176 (1896).

phenylessigesters und verschiedener analoger Ester aus der Enol- in die Ketoform in Methanol, Aethanol, Aether, Benzol und findet die Abnahme der Geschwindigkeit der Umlagerung in der vorstehenden Reihenfolge. Er kommt zu dem Schluß, daß die nicht oder schwach dissoziierenden Medien die Erhaltung der Enolform begünstigen. Für die Umlagerung von Isonitrosokörpern in echte Nitrokörper fanden Hantzsch und Schultze[12]) die Geschwindigkeitsskala Wasser > Alkohol > Aether > Benzol > Chloroform. Die Umlagerungsgeschwindigkeit von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide fand Hantzsch[13]) in der aufsteigenden Reihenfolge Wasser < Methanol < Essigsäure < Aethanol und schließt, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit annähernd proportional der dissoziierenden Kraft ist. Dimroth[14]) findet bei der Umlagerung des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters aus der Enol- in die Ketoform die aufsteigende Geschwindigkeitsreihenfolge Wasser < Methanol < Aethanol < Aceton < Aether < Chloroform, die dem Abfall der Dielektrizitätskonstante entspricht und schließt, daß mit wachsender Dielektrizitätskonstante die Enolform gegenüber der Ketoform begünstigt ist. Es ist aber interessant, daß bei diesen vier untersuchten Umlagerungsreaktionen in derselben Reihenfolge der Lösungsmittel der entgegengesetzte Effekt erzielt wird. Die Ketisierung des Formylphenylessigesters wird in derhelben Reihenfolge begünstigt, wie die Erhaltung der Enolform des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters, und denselben Gegensatz im Effekt weisen die Versuche Hantzsch's über die Umlagerung der Isonitrosokörper einerseits und der Bromdiazoniumchloride andererseits auf. Stobbe[15]) untersucht die desmotrope Umlagerung des Diketopentamethylencarbonsäureesters und findet die Begünstigung der Umlagerungsgeschwindigkeit im Sinne der Ergebnisse Wislicenus'. Er kommt daher unter Zusammenfassung der untersuchten desmotropen Umlagerungserscheinungen in den verschiedenen Lösungsmitteln zu dem Ergebnis, daß man die Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen zu isomerisieren, in zwei Hauptgruppen einteilen müsse: 1. sauerstoffhaltige Dissoziations-

---

12) Hantzsch und Schultze, Ber., 29, 2256 (1898).

13) Hantzsch, ibid., 33, 507 (1900).

14) Dimroth, Ann., 335, 1 (1904).

15) Stobbe, Ann., 326, 357 (1903).

mittel wie Wasser, Alkohole usw., die die Enolisierung neutraler Ketoformen ebenso beschleunigen, wie die Ketisierung saurer Enolformen. Diese Einwirkung erfolgt ohne chemische Verbindung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem und ist als eine katalytische anzusehen. 2. sauerstoffreie und nicht dissoziierende Medien, in denen die Tautomerisierung sehr schwach, teilweise sogar negativ katalytisch gefunden wird. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zeigt ebenfalls zwei Fälle: 1. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist am größten in gut dissoziierenden Medien und nimmt parallel mit der Dielektrizitätskonstante ab, 2. die Umlagerungsgeschwindigkeit ist am größten in schlecht dissoziierenden Medien und fällt mit steigender Dielektrizitätskonstante .

Dimroth[16]) gab bei weiteren Untersuchungen über die Umlagerungsgeschwindigkeit des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters seine Anschauung über den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante mit der Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend auf, da er in den Beziehungen der Löslichkeit der aci-Form seines Esters mit der Reaktionsgeschwindigkeit einen weit besseren Parallelismus fand. Auf diesen Parallelismus zwischen Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit hatte bereits P. Walden[17]) hingewiesen. Walden hatte das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in den organischen Medien aufgenommen anknüpfend an die Untersuchungen Menschutkins. Er benutzte wie dieser die Reaktion der Bildung von Tetraaethylammoniumjodid aus Triaethylamin und Aethyljodid und fand einen recht guten Parallelismus zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Löslichkeit des gebildeten Tetraaethylammoniumjodids in den untersuchten Lösungsmitteln. Im folgenden sei diese Tabelle[18]) wiedergegeben. Tabelliert sind für jedes Lösungsmittel die Geschwindigkeitskonstante der Salzbildung bei 50° C, die Dielektrizitätskonstante bei ca. 20° C, der Assoziationsfaktor und die Löslichkeit des Tetraaethylammoniumjodids bei 25° C, gerechnet in Molen des Salzes auf 100 Mole Lösungsmittel.

---

16) Dimroth, Ann., 377, 123 (1910).

17) P. Walden, Chem. Ztg., 31, 904 (1907).

18) P. Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 402.

Tabelle II.

| Lösungsmittel | Geschwindigk.-Konst. K bei 50° | Dielektrizitätskonst. ε bei ca. 20° | Assoziat.-Faktor x | Löslichkeit in μ % bei 25° |
|---|---|---|---|---|
| Hexan | 0,0000021 | 1,88 | 0,90 | prakt. = 0 |
| Aether | 0,0000153 | 4,13 | 0,99 | überaus klein |
| Acetal | 0,0000406 | 4,9 | 1 | |
| Paraldehyd | 0,000236 | 10,5 | 0,85 | 0,0189 |
| Aethylnitrat | 0,001138 | 17,6 | 1 | 0,0198 |
| Aceton | 0,0003010 | 21,9—25 | 1,3 | 0,0915 |
| Propionitril | 0,005280 | 27,2 | 1,6 | 0,213 |
| Benzonitril | 0,006020 | 26,0 | (1,0) | 0,181 |
| Nitrobenzol | 0,008400 | 32,2—34 | (1,13) | 0,201 |
| Acetonitril | 0,009640 | 35,8—36,4 | 1,79 | 0,618 |
| Nitromethan | 0,020670 | 40,4—56,4 | > 1,6 | 1,163 |

Die Konzentration betrug je ein Mol der Reaktionskomponenten auf 8 Liter Lösungsmittel (v = 8).

Aus der Tabelle geht nicht nur ein Parallelismus der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Löslichkeit des gebildeten Salzes, sondern auch ebenso mit der Dielektrizitätskonstante hervor. Es zeigt sich also, daß die Lösungsmittel, die die Cyan- und Nitro-Gruppe enthalten und in denen hier zum erstenmal Messungen gebracht werden, die Geschwindigkeit noch weit mehr erhöhen, als die sauerstoffhaltigen Medien. Dieser beschleunigende Einfluß liegt, worauf auch der Zusammenhang mit den Assoziationsfaktoren hindeutet, sicherlich in der Polyvalenz des Stickstoffs und des Sauerstoffs begründet. Walden schließt aus seinen Ergebnissen auf einen Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Dielektrizitätskonstante und Lösungsvermögen. Die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit fand Walden[19]) in der Relation $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}} = \text{const.}$, worin ε die Dielektrizitätskonstante, μ die Löslichkeit in Molprozenten ist. Es lag nun nahe, eine ähnliche Beziehung auch zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante zu suchen. Walden ging von der Annahme aus, daß sich die linearen Geschwindigkeitskonstanten $k^{1/8}$ direkt proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels verhalten und fand

19) P. Walden, Zeitschr. phys. Chem., 61, 633 (1908).

tatsächlich in einer Reihe von 11 Lösungsmitteln (dieselben der Tabelle II) die Beziehung $\frac{k^{1/5}}{\varepsilon}$ = const. annähernd erfüllt. Eine Allgemeingültigkeit dieser Beziehung besteht aber zweifellos nicht. Meerwein und van Emster[20]) bzw. Meerwein und Montfort[21]) haben die Umlagerungsgeschwindigkeit von Camphenhydrochlorid in Isobornylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und finden auch hier eine annähernde Proportionalität mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Es ist aber auffallend, daß für Aether und Anisol mit ziemlich der gleichen Dielektrizitätskonstante die zugehörigen Geschwindigkeiten ganz abnorm sind. Sie werden im Verhältnis zu der Dielektrizitätskonstante im Aether viel zu gering, im Anisol bedeutend zu hoch gefunden. Halban[22]) beschäftigt sich eingehend mit der theoretischen Frage des Einflusses der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er lehnt die Beziehungen der Dielektrizitätskonstante zur Reaktionsgeschwindigkeit ab, indem er, wie schon Menschutkin, auf die vielen Fälle entgegengesetzter Effekte in demselben Lösungsmittel hinweist. Auch die Anschauung Ostwalds, Stobbes u. a., daß der Einfluß des Lösungsmittels ein katalytischer sei, wird von ihm abgelehnt. Nach ihm ist der Einfluß des Lösungsmittels ein komplexes Phänomen. Es wird gleichzeitig das Reaktionsgleichgewicht verschoben und die Geschwindigkeit beeinflußt. Man kann den Einfluß des Lösungsmittels nicht als katalytisch bezeichnen, wenn man nicht nachweist, daß keine Verschiebung des Gleichgewichts eintritt. Findet aber eine solche Gleichgewichtsverschiebung statt, so kann im allgemeinen nicht dieselbe Beziehung der beiden Gegenreaktionen zu den Eigenschaften des Lösungsmittels bestehen. Es ist nur dann eine einfache Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den physikalischen Konstanten des Lösungsmittels zu erwarten, wenn auch die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes eine solche zeigt. Neuerdings hat Hückel[23]) theoretisch die Frage der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution des Lösungsmittels untersucht. Er kommt zu

---

20) Meerwein und van Emster, Ber., 55, 2500 (1922).
21) Meerwein und Montfort, Ann., 435, 207 (1925).
22) Halban, Zeitschr. phys. Chem., 67, 152 (1909).
23) W. Hückel, Ber., 61, 1517 (1928), u. Leipzg. Vorträge 1929 (P. Debye, Dipolmoment).

dem Schluß, daß der Vergleich der Werte für die Geschwindigkeitskonstante k zu nichts führt. k muß in zwei Komponenten $\alpha$ und q zerlegt werden, für die die Beziehung gilt $k = \alpha \cdot \frac{-q}{e^{RT}}$. Hierin ist q die Aktivierungsenergie, d. h. diejenige Energie, die im Mittel den reagierenden Molekülen zugeführt werden muß, um sie in reaktionsfähigen Zustand zu versetzen, $\alpha$ die Aktionskonstante, die die Häufigkeit angibt, mit der „empfindliche Bezirke" der reagierenden Moleküle aufeinander stoßen. $\alpha$ ist abhängig von der Größe dieser Bezirke und der Zahl der Stöße, q ist für Ionenreaktionen definiert als $\frac{e^2}{D \cdot r}$, worin e die Ladung der Ionen, r ihr Abstand und D die Dielektrizitätskonstante ist. Durch Komplexbildung wird r vergrößert, q also kleiner und damit k wieder größer. Wir finden also hier wieder die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit, Dielektrizitätskonstante und Assoziationsfaktor. Im Sinne dieser Hückelschen Theorie haben nun Grimm und Ruf[24]) eine Untersuchung „über den Einfluß des Baues der Moleküle des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit einer Reaktion im homogenen System" unternommen. Sie untersuchen wieder die Geschwindigkeit der Salzbildung aus Triaethylamin und Aethyljodid in Hexan, Toluol, Nitrobenzol, Benzonitril und den vier Halogenbenzolen bei verschiedenen Temperaturen, berechnen die Aktivierungswärme E und die Aktionskonstante $\alpha$ nach $k = \alpha \cdot \frac{-E}{e^{RT}}$ und finden, daß E ziemlich konstant bleibt, die Reaktionsgeschwindigkeit also im wesentlichen von $\alpha$ abhängen muß. In der Tat finden sie für k und $\alpha$ in den substituierten Benzolen den gleichen Gang: $H < F < Cl < Br < J < CN < NO_2$. Hexan und Toluol fügen sich nicht ein, zeigen auch etwas höhere Werte der Aktivierungswärme. Der Gang der k- und $\alpha$-Werte zeigt aber nicht die charakteristische Abstufung, wie sie die übrigen physikalischen Konstanten der Halogenverbindungen aufweisen und die auf einer entsprechenden Abstufung der Halogenatom- oder -Ionengröße beruht. Die Verfasser vermuten einen Einfluß der inneren Reibung auf $\alpha$. Durch Ausführung der Messungen in Mischungen von Hexan und Halogenbenzolen schalten sie den Einfluß der inneren Reibung weitgehend aus und finden die geforderte Abstufung

---

24) H. G. Grimm und H. Ruf, Réun. intern. de chim. phys., 1928.

jetzt besser erfüllt. Besonders zeigen die in dem Lösungsmittelgemisch erhaltenen k-Werte gute Proportionalität mit der Molekularrefraktion der Lösungsmittel. Da die Molekularrefraktion als Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen benutzt wird, schließen die Verfasser auf einen direkten Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Deformierbarkeit der Halogenbenzolmoleküle, bzw. der organisch gebundenen Halogenatome.

Diese Uebersicht zeigt, wie kompliziert und ungeklärt die Frage nach den Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Lösungsmittel, in dem die Reaktion stattfindet, noch ist. In der vorliegenden Arbeit ist wieder auf die Salzbildungsreaktion aus Aminen und Halogenalkylen und auf den Vergleich der erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante zurückgegriffen worden. Der Hauptwert konnte nur auf die Erweiterung des Tatsachenmaterials gelegt werden, in der Hoffnung, die Lösung der Frage dadurch zu fördern.

Die für den folgenden Versuch angewandten Amine und Alkyljodide, ebenso wie die untersuchten 19 Lösungsmittel, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Methanol, Aethanol, Propanol, Benzylalkohol, Aceton, Paraldehyd, Benzaldehyd, Anisol, Methylacetat, Benzylacetat, Aethylbenzoat, Aethylenchlorid, stellten die jeweils reinsten im Handel befindlichen Präparate dar. Die Amine wurden über Aetzkali getrocknet und in schwachem Vakuum destilliert zur Entfernung etwa gebildeten Ammoniaks; die Alkyljodide wurden, soweit sie durch Jodabscheidung gefärbt waren, vor der Destillation mit metallischem Quecksilber durchgeschüttelt. Die Kohlenwasserstoffe wurden über Chlorcalcium vorgetrocknet, über Natrium destilliert und aufbewahrt. Die Alkohole wurden über trockenem Kaliumcarbonat vorgetrocknet und von Natrium abdestilliert. Aceton wurde zur Entfernung von Wasser mit Phosphorpentoxyd durchgeschüttelt und nach Filtration destilliert. Aethylenchlorid, die Ester mit trockenem Kaliumcarbonat durchgegeschüttelt und von demselben abdestilliert. Im übrigen wurden die Lösungsmittel durch Siedepunktbestimmung auf ihre Reinheit geprüft und notfalls fraktioniert.

Die Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Salzbildung aus Aminen und Alkylhalogeniden basiert auf dem Uebergang des Halogens aus der atomaren Esterbindung

in die ionogene Bindung bei der Salzbildung, die seine Fällung mit Silbernitrat erlaubt. Die Reaktion:

$$R_3N + RJ = R_4NJ,$$

wobei R Alkyle oder Wasserstoff bedeuten kann, ist eine bimolekulare und gehorcht der Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen bei äquimolekularer Anfangskonzentration beider Reaktionskomponenten:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$$

worin t die Reaktionsdauer, a die Anfangskonzentration beider Komponenten und x die zur Zeit t gebildete Menge des Reaktionsproduktes bedeuten. x läßt sich leicht durch Titration auf das Halogenion des gebildeten alkylierten Ammoniumsalzes bestimmen. Zu dieser Titration wurde die indirekte Methode nach Volhard gewählt. Die Titration wurde mit je $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat- und -Rhodanammoniumlösung aus der 10 ccm-Feinbürette ausgeführt, Eisenalaun als Indikator. Beide Normallösungen wurden von Schering-Kahlbaum bezogen, die Silbernitratlösung gegen eine mit reinem geglühtem Kochsalz sorgfältig hergestellte $\frac{1}{10}$ n-NaCl-Lösung, die Rhodanammoniumlösung gegen die Silbernitratlösung eingestellt. Beide Lösungen zeigten stets mit guter Genauigkeit den Faktor 1.

Die Voraussetzung der Meßmethode, daß das in den Halogenalkylen veresterte Halogen durch Silbernitrat nicht fällbar ist, ist nicht ganz richtig. Die niedermolekularen Jodide, Methyl- und Aethyljodid, werden in den dissoziierenden Medien, Wasser, Alkoholen, Aceton und Estern in geringem Maße verseift. Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit unter den der Salzbildung analogen Bedingungen ergab jedoch, daß sie nur sehr gering ist und gegenüber der Salzbildungsgeschwindigkeit in den betreffenden Medien ohne größeren Fehler vernachlässigt werden kann. In salpetersaurer wässeriger Lösung bei größerem Ueberschuß von Silbernitrat geht die Verseifung der Jodide dagegen mit recht erheblicher Geschwindigkeit vor sich. Wenn die Verseifung auch während der Zeitdauer der Titration noch unerheblich ist, so schien es doch ratsam, diese Fehlerquelle dadurch auszuschalten, daß man einen Ueberschuß von Silbernitrat vermied. Es wurde also zu der zu titrierenden Lösung Eisen-

alaunlösung und ein Tropfen der Rhodanammoniumlösung hinzugegeben, darauf mit Silbernitrat auf farblos titriert und mit Rhodanammonium auf Rotfärbung zurücktitriert.

Im einzelnen wurden die Versuche wie folgt ausgeführt: Es wurde zunächst je eine $\frac{1}{x}$n-Lösung (in den meisten Fällen $\frac{1}{5}$n-Lösung) des Amins und Jodids in dem zu untersuchenden Lösungsmittel hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde in ein tariertes Meßkölbchen mittels einer feinen graduierten Pipette (2 ccm unterteilt) die aus der Dichte [25]) berechnete, dem geforderten Gewicht entsprechende Anzahl ccm des Amins, bzw. des Jodids gegeben und auf der Waage durch vorsichtige Wegnahme oder Zugabe das Gewicht annähernd auf 1 mg eingestellt. Darauf wurde mit dem Lösungsmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt. Eine Anzahl Reagensgläser wurde nun mit je 5 ccm der beiden Normallösungen von Amin und Jodid beschickt und sofort in ein Becherglas mit Eiswasser gestellt. Die Reagensgläser wurden dann mit dem unteren Ende in Eiswasser stehend zugeschmolzen und mit Drahtösen in einen Thermostaten gehängt, der auf der konstanten Temperatur von 50 ° C gehalten wurde. Um die durch Verdunsten des Wassers im Thermostaten entstehenden Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde auf das Wasser eine Schicht flüssigen Paraffins gegossen. Nach bestimmten Zeiten wurden die Röhrchen herausgenommen, schnell mit fließendem Wasser abgekühlt, abgetrocknet und in einem starkwandigen Glas, das vorher mit etwas verdünnter Salpetersäure zur Bindung überschüssigen Amins beschickt war, zertrümmert. Soweit die Lösungsmittel nicht mit Wasser mischbar waren, wurde die Lösung vor der Titration mit Alkohol gemischt. Um zu sehen, ob die Titration aus wässeriger und alkoholischer Lösung gleiche Ergebnisse gibt, wurde eine wässerige Lösung von Tetramethylammoniumjodid zuerst ohne Zusatz, dann mit Alkohol und etwas Benzol gemischt titriert. Die Ergebnisse stimmten durchaus überein.

---

25) Benutzt wurde die Dichte bei 15 ° C, und zwar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| für Triaethylamin $D_{15}$ | = 0,7294 | für Aethyljodid $D_{15}$ | = 1,9428 |
| „ Monoisoamylamin $D_{15}$ | = 0,7613 | „ Aethylbromid $D_{15}$ | = 1,4499 |
| „ Diisoamylamin $D_{15}$ | = 0,7696 | „ Isoamyljodid $D_{15}$ | = 1,4779 |
| „ Triisoamylamin $D_{15}$ | = 0,7918 | „ Isoamylbromid $D_{15}$ | = 1,2153 |
| | | „ Methyljodid $D_{15}$ | = 2,2852 |

Eines der mit dem Reaktionsgemisch beschickten Reagensröhrchen wurde nicht in den Thermostaten gehängt, sondern sofort nach Einbringung der andern in denselben titriert zur Bestimmung der Anfangskonzentration. Dieselbe war in den meisten Fällen bezogen auf das Reaktionsprodukt = O, nur in einigen die Reaktion stark beschleunigenden Lösungsmitteln wurde bei den ersten Messungen, bei denen die Vorbereitung infolge noch mangelnder Uebung längere Zeit beanspruchte, bereits vor Einbringung der Röhrchen in den Thermostaten eine schwache Salzbildung festgestellt und die Anfangskonzentration der Komponenten dementsprechend korrigiert. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgte nach der oben angegebenen Gleichung: $k = \frac{1}{t}$ mal $\frac{x}{(a-x) \cdot a} \cdot t$ wurde gerechnet in Minuten, a und x in ccm $\frac{1}{5}$ n-Lösung (bzw. $\frac{1}{x}$ n-Lösung). In den folgenden Tabellen finden sich nur die Mittelwerte der errechneten Einzelwerte für k. Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen finden sich am Schluß der Arbeit fortlaufend tabelliert. Die Bezeichnung v = 5, v = 10, usw., bedeutet 1 Mol gelöst in 5, 10, usw. Litern Lösungsmittel.

Nach der vorstehenden Arbeitsweise wurden folgende Messungen ausgeführt:

*I. Reaktionen im Lösungsmittel ohne Zusatz.*

1. Triaethylamin + Aethyljodid, Amin v = 5, Jodid v = 10 und umgekehrt in Aceton und Aethylenchlorid.
2. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, in 17 Lösungsmitteln,
3. Triaethylamin + Aethylbromid, v = 10, in 7 Lösungsmitteln,
4. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 5, in 4 Lösungsmitteln,
5. Monoisoamylamin + Isoamyljodid
6. Diisoamylamin + „
7. Triisoamylamin + „

   } v = 10, in 7 Lösungsmitteln
8. Triisoamylamin + Isoamylbromid, v = 10, in 3 Lösungsmitteln,
9. Triisoamylamin + Methyljodid, v = 40, in 15 Lösungsmitteln,
10. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, in 7 Lösungsmittelgemischen.

*II. Reaktionen im Lösungsmittel mit Zusätzen.*

1. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, Zusatz: molekulares Jod, in 3 Lösungsmitteln,
2. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, Zusatz: Natriumjodid, Tetraisoamylammoniumjodid, in 4 Lösungsmitteln,
3. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, Zusatz: aktive Kohle, in 18 Lösungsmitteln,
4. Triaethylamin + Aethyljodid, v = 10, Zusatz: Bolus alba, Silica-Gel, in 5 Lösungsmitteln.

Die erste ausgeführte Meßreihe galt der Prüfung, ob die untersuchte Reaktion der Salzbildung aus Triaethylamin und Aethyljodid wirklich eindeutig der Gleichung bimolekularer Reaktionen gehorcht. Es wurde zu diesem Zwecke einmal das Amin und einmal das Jodid gegenüber dem andern Reaktionspartner in doppelter Konzentration angewandt. Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit k lautet im Falle verschiedener Konzentrationen der Komponenten:

$$k = \frac{1}{(a-b)} \cdot \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

worin wieder t die Reaktionsdauer, x das zur Zeit t gebildete Reaktionsprodukt und a und b die Anfangskonzentrationen der beiden Komponenten sind. Für die Messungen wurden Aceton und Aethylenchlorid, zwei chemisch ganz verschiedene Körper, als Lösungsmittel gewählt. Das Ergebnis zeigt Tabelle III. In der letzten Spalte finden sich die k-Werte, die bei Anwendung gleicher Konzentrationen der beiden Komponenten gefunden wurden.

Tabelle III.

Temperatur = 50° C. Amin: v = 5, Jodid: v = 10, und umgekehrt.

| Lösungsmittel | k (Amin im Überschuß) | k (Jodid im Überschuß) | k (gleiche Konzentration |
|---|---|---|---|
| Aceton | 0,000398 | 0,000401 | 0,000403 |
| Aethylenchlorid | 0,000342 | 0,000350 | 0,000342 |

Die erhaltenen k-Werte stimmen in der Tat gut überein. Bei den folgenden Messungen gelangen Amin und Jodid in gleicher Konzentration zur Reaktion.

Es wurden nun die Werte der Geschwindigkeitskonstante in 15 weiteren Lösungsmitteln bestimmt. Zum größten Teil wurden Lösungsmittel verwandt, für die bereits von Menschutkin und Walden Angaben über die k-Werte vorlagen, doch wurden noch einige weitere Lösungsmittel in die Untersuchung einbezogen. Reaktion: Triaethylamin + Aethyljodid.

Tabelle IV.

Temperatur = 50° C. v = 10 ·

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Benzol | 0,0000304 |
| Toluol | 0,0000188 |
| Xylol | 0,0000145 |
| Chlorbenzol | 0,000117 |
| Nitrobenzol | 0,00110 |
| o-Nitritoluol | 0,000789 |
| Methanol | 0,0000631 |
| Aethanol | 0,0000489 |
| Propanol | 0,0000338 |
| Benzylalkohol | 0,000185 |
| Aceton | 0,000403 |
| Paraldehyd | 0,0000317 |
| Anisol | 0,000190 |
| Methylacetat | 0,0000958 |
| Benzylacetat | 0,000216 |
| Aethylbenzoat | 0,000178 |
| Aethylenchlorid | 0,000342 |

Zu dieser Tabelle muß bemerkt werden, daß die Einzelwerte für k bei den Messungen in Methylacetat hier, wie auch bei allen andern in diesem Lösungsmittel untersuchten Reaktionen, einen abfallenden Gang zeigen, (siehe Tabelle IV im Anhang), aus dem auf Nebenreaktionen geschlossen werden muß. Im übrigen geben die Einzelwerte für k befriedigende Konstanz. Vergleichen wir diese k-Werte der Tabelle IV mit den von Menschutkin und Walden angegebenen (siehe Tabellen I und II, S. 8 und S. 13), so

finden wir im allgemeinen eine recht gute Uebereinstimmung des Verhältnisses untereinander. Mit Walden lassen sich nur die Verhältnisse vergleichen:

| Verhältnis | Tabelle II | | Tabelle IV | |
|---|---|---|---|---|
| Nitrobenzol / Aceton | 0,0084 / 0,00301 | = 2,79 | 0,00110 / 0,000403 | = 2,73 |
| Nitrobenzol / Paraldehyd | 0,0084 / 0,000236 | = 35,6 | 0,00110 / 0,0000312 | = 35,3 |

Der Vergleich mit Menschutkin ergibt:

| Verhältnis | Tabelle I | | Tabelle IV | |
|---|---|---|---|---|
| Benzol / Xylol | 0,00584 / 0,00287 | = 2,03 | 0,0000304 / 0,0000148 | = 2,05 |
| Benzol / Chlorbenzol | 0,00584 / 0,0231 | = 0,253 | 0,0000304 / 0,000117 | = 0,259 |
| Benzol / Anisol | 0,00584 / 0,0403 | = 1,45 | 0,0000304 / 0,000190 | = 1,6 |
| Benzol / Aceton | 0,00584 / 0,0608 | = 0,096 | 0,0000304 / 0,000403 | = 0,075 |
| Benzol / Aethylbenzoat | 0,00584 / 0,0259 | = 0,22 | 0,0000304 / 0,000178 | = 0,17 |
| Methanol / Aethanol | 0,0516 / 0,0366 | = 1,41 | 0,000631 / 0,000492 | = 1,3 |
| Methanol / Benzylalkohol | 0,0516 / 0,133 | = 0,388 | 0,000631 / 0,00185 | = 0,342 |

Während der Vergleich mit Walden eine gute Uebereinstimmung der Verhältniszahlen aufweist, trifft dies für den Vergleich mit Menschutkin nur hinsichtlich der Verhältniszahlen der Kohlenwasserstoffe untereinander zu. Der Vergleich des Benzols mit dem sauerstoffhaltigen Aether, Keton und Ester zeigt dagegen nicht unerhebliche Abweichungen der Verhältniszahlen. Wir müssen diese Unstimmigkeit wohl dem Unterschied der gewählten Konzentrationen und vor allem der von Menschutkin angewandten doppelten Versuchstemperatur von 100° C zuschreiben. Der Ver-

gleich der Alkohole untereinander läßt noch eine leidliche Uebereinstimmung erkennen. Vergleichen wir aber die k-Werte der Alkohole mit denen der Kohlenwasserstoffe, so läßt sich nicht im entferntesten eine Uebereinstimmung der Verhältniszahlen mit den entsprechenden Werten Menschutkins feststellen. Berücksichtigen wir ferner, daß nach Tabelle IV die Geschwindigkeit in Chlorbenzol fast doppelt so groß ist, wie in Methanol, so müssen wir auf ein abnormes Verhalten der Alkohole schließen. In der Tat hat P. Walden[26]) bereits gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante für die Alkohole im Verhältnis zu dem anderer Lösungsmittel ein ungewöhnlich hoher ist. Erst bei der Versuchstemperatur von 100° C entsprachen die k-Werte der Dielektrizitätskonstante, während sie übereinstimmend mit unserm Ergebnis bei 50° C erheblich niedriger gefunden wurden. Walden sieht die Ursache in dem hohen Assoziationsfaktor der Alkohole und vermutet Zwischenreaktionen mit dem Reaktionskomponenten unter Bildung von Oxoniumsalzen. Mit steigender Temperatur werden diese Assoziationsprodukte instabiler und der Reaktionsverlauf normaler. Wir wollen dieses abnorme Verhalten der Alkohole festhalten, weil es uns auch bei den weiteren untersuchten Reaktionen beschäftigen wird.

Wir bringen nun die Ergebnisse der Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit für die Salzbildung aus Triaethylamin und Aethylbromid.

Tabelle V.

| Temperatur = 50° C. | v = 10 |
|---|---|
| Lösungsmittel | k |
| Benzol | 0,00000355 |
| Chlorbenzol | 0,0000167 |
| Nitrobenzol | 0,000181 |
| Methanol | 0,0000246 |
| Benzylalkohol | 0,0000754 |
| Aceton | 0.0000460 |
| Anisol | 0,0000284 |

Die Anlagerung des Aethylbromids erfolgt übereinstimmend mit den Angaben Menschutkins im allgemeinen

26) P. Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 405.

sechs- bis achtmal langsamer als die des Jodids. Die Verhältniszahlen der k-Werte zeigen teilweise eine annähernde Uebereinstimmung mit den entsprechenden der Jodidanlagerung. Im folgenden sind die letzteren eingeklammert: Benzol : Chlorbenzol = 0,21 (0,25), Benzol : Nitrobenzol = 0,02 (0,028), Benzol : Aceton = 0,077 (0,075), Benzol : Anisol = 0,13 (0,16). Benzol : Methanol = 0,14 (0,48), Benzol : Benzylalkohol = 0,047 (0,16), Methanol : Benzylalkohol = 0,33 (0,34). Auffallend ist hier, daß die bei dem vorigen Versuch gefundene Anormalität der Alkohole stark reduziert ist. Die Reaktion verläuft in Methanol schneller als in Chlorbenzol und zwar etwa 1,5mal so schnell, während Menschutkin bei 100 °C dieses Verhältnis zu 2,23 fand.

Die Tabellen VI, VII und VIII bringen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Mono-, Di- und Triisoamylamins mit Isoamyljodid.

Tabelle VI.

Reaktion : Monoisoamylamin + Isoamyljodid.

Temperatur = 50 ° C. v = 10

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Methanol | 0,0000379 |
| Benzylalkohol | 0,0000277 |
| Aceton | 0,0000209! |
| Chlorbenzol | 0,0000210 |
| Nitrobenzol | 0,000401 |
| Methylacetat | 0,0000736 |
| Aethylenchlorid | 0,000172 |

Tabelle VII.

Reaktion : Diisoamylamin + Isoamyljodid.

Temperatur = 50 ° C. v = 10

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Methanol | 0,0000183 |
| Benzylalkohol | 0,0000127 |
| Aceton | 0,000134 |
| Chlorbenzol | 0,00000883 |
| Nitrobenzol | 0,000150 |
| Methylacetat | 0,0000256 |
| Aethylenchlorid | 0,000123 |

Tabelle VIII.

Reaktion: Triisoamylamin + Isoamyljodid.

Temperatur = 50° C. v = 10

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Methanol | 0,00000300 |
| Benzylalkohol | 0,00000202 |
| Aceton | 0,00000440 |
| Benzol | 0,000000235 |
| Chlorbenzol | 0,000000810 |
| Nitrobenzol | 0,0000108 |
| Methylacetat | 0,00000141 |
| Aethylenchlorid | 0,0000167 |

Zu diesen Tabellen sind einige Bemerkungen notwendig. Wie zu erwarten, zeigen die Einzel-k-Werte (siehe Tabellen VI und VII im Anhang) für die Reaktion des Isoamyljodids mit Mono- und Diisoamylamin vielfach einen leicht abfallenden Gang, der durch die Mehrdeutigkeit der Reaktion begründet ist. Es werden sich die Di-, Tri- und Tetraalkylammoniumsalze nebeneinander bilden. Dieser Gang ist bei der Reaktion des Diisoamylamins stärker ausgeprägt als bei der des Monoisoamylamins. Bei der Reaktion des Triisoamylamins mit Isoamyljodid ist die Konstanz der k-Werte nicht immer sehr befriedigend. Es liegt das daran, daß die Reaktion mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Besonders die Anfangswerte fallen leicht zu hoch aus infolge der geringen Umsetzung und der dadurch verhältnismäßig großen Auswirkung eines nur kleinen Titrationsfehlers. Auch zeigt sich häufig bei längerer Reaktionsdauer eine mehr oder minder starke Jodabscheidung, die auf Nebenreaktionen und Zersetzung des Amyljodids hindeutet. Wenn bei der Reaktion aller drei Isoamylamine in Aethylenchlorid die k-Werte einen aufsteigenden Gang zeigen, so ist das wohl auf die Abspaltung von Salzsäure bei längerer Reaktionsdauer zurückzuführen.

Im einzelnen ergeben die Tabellen VI, VII und VIII folgendes Bild. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt vom Mono- zum Triisoamylamin ab und zwar ist der Sprung

zwischen Di- und Triisoamylamin erheblich größer, als der zwischen Mono- und Diisoamylamin. In allen drei Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Methanol größer als in Chlorbenzol (Monoisoamylamin 1,8mal, Diisoamylamin 2,07mal, Triisoamylamin 3,6mal). Auffallend ist die Umkehrung des Geschwindigkeitsverhältnisses Methanol zu Benzylalkohol. Während bei der Reaktion Triaethylamin + Aethylbromid die Verschiebung der Geschwindigkeit für Methanol und Benzylalkohol im gleichen Sinne und um annähernd den gleichen Betrag erfolgte, ist für die drei Amylamine, trotz weiterer Verschiebung der Geschwindigkeit in Methanol im selben Sinne, k für Methanol größer als für Benzylalkohol. Das Verhältnis Methanol zu Benzylalkohol bleibt dabei für die drei Amylamine gut konstant (1,4). Auffallend ist ferner die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten in Aceton. Für Monoisoamylamin ist die Geschwindigkeitskonstante viel zu klein. Hier dürfte eine Nebenreaktion eintreten, da sehr bald starke Jodausscheidung zu bemerken ist, die sich auch bei wiederholten Versuchen nicht vermeiden ließ. Für Diisoamylamin ist die Geschwindigkeitskonstante im Verhältnis zu Chlorbenzol und Nitrobenzol dagegen zu hoch, während das Verhältnis Aceton zu Aethylenchlorid annähernd dem der Reaktion Triaethylamin + Aethyljodid entspricht. Für Triisoamylamin ist k für Aceton im Verhältnis zu Benzol und Chlorbenzol ebenfalls zu hoch, aber in geringerem Maße als bei Diisoamylamin. Hier wurde jedoch wieder Jodausscheidung beobachtet. k in Aethylenchlorid fällt im Verhältnis zu Aceton viel zu hoch aus. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich in Analogie mit Methanol auch die Geschwindigkeitskonstante in Methylacetat für alle drei Isoamylamine größer zeigt als die in Chlorbenzol, während für die Reaktion Triaethylamin + Aethyljodid das umgekehrte Verhältnis gilt. Das Verhältnis Nitrobenzol zu Chlorbenzol zeigt in der Richtung Mono-, Di-, Triisoamylamin den abfallenden Gang 19,0, 17,0, 13,33.

Nehmen wir noch Tabelle IX mit den k-Werten für die Salzbildung aus Triisoamylamin und Isoamylbromid hinzu, die wegen der außerordentlichen Langsamkeit der Reaktion nur in drei Lösungsmitteln ausgeführt wurde, so finden wir hier das Verhältnis Aceton zu Chlorbenzol einigermaßen mit demjenigen der Reaktion Triisoamylamin + Isoamyljodid übereinstimmend. Das Verhältnis Methanol zu Chlorbenzol steigt weiter auf 8,8.

Tabelle IX.

Reaktion : Triisoamylamin + Isoamylbromid.
Temperatur = 50° C. v = 10

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Methanol | 0,00000200 |
| Aceton | 0,00000100 |
| Chlorbenzol | 0,000000227 |

Die Anlagerung des Isoamylbromids erfolgt, bezogen auf Aceton und Chlorbenzol drei- bis viermal so langsam wie die des Jodids. Dasselbe Verhältnis war bei der Anlagerung von Aethyljodid, bzw. -bromid an Triaethylamin 6 bis 8.

Es wäre wünschenswert gewesen, auch die Reaktion Triisoamylamin + Isoamylchlorid zu untersuchen. Wie aber schon nach der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Triisoamylamin und Isoamylbromid zu erwarten war, verläuft diese zu langsam, wenn sie praktisch überhaupt eintritt. Nach vierwöchentlicher Reaktionsdauer war keine meßbare Salzbildung zu finden. Dies stimmt mit den Erfahrungen Menschutkins überein, der trotz höherer Temperatur und Konzentration eine Reaktion zwischen Triaethylamin und Alkylchloriden nicht aufzuzeigen vermochte.

Die nachfolgende Tabelle X bringt die Werte der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen Triisoamylamin und Methyljodid. Diese Reaktion verläuft mit sehr erheblicher Geschwindigkeit (die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt allgemein zu mit steigendem Molekulargewicht der Amine und fallendem Molekulargewicht der Jodide). Es wurde daher bei diesen Versuchen die Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf den 4. Teil vermindert.

Tabelle X.

Reaktion : Triisoamylamin + Methyljodid.
Temperatur = 50° C. v = 40

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Benzol | 0,000253 |
| Toluol | 0,000150 |
| Xylol | 0,0000844 |
| Chlorbenzol | 0,00108 |

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Brombenzol | 0,00179 |
| Nitrobenzol | 0,00767 |
| Methanol | 0,000692 |
| Aethanol | 0,000508 |
| Propanol | 0,000360 |
| Benzylalkohol | 0,00131 |
| Aceton | 0,00450 |
| Paraldehyd | 0,000202 |
| Benzaldehyd | 0,000204 |
| Anisol | 0,00130 |
| Methylacetat | 0,00152 |

Vergleichen wir die k-Werte dieser Tabelle untereinander, so finden wir im allgemeinen einigermaßen eine Uebereinstimmung mit den entsprechenden Verhältniszahlen der Reaktion Triaethylamin + Aethyljodid in Tabelle IV. Der Wert der Geschwindigkeitskonstante in Aceton ist im Verhältnis etwas zu hoch. Die Geschwindigkeit in Methanol ist hier wieder geringer als in Chlorbenzol (Chlorbenzol zu Methanol = 1,56 gegen 1,85 nach Tabelle IV), die Geschwindigkeit in Benzylalkohol größer als in Methanol, aber nur etwa zweimal gegenüber etwa dreimal nach Tabelle IV. Die Geschwindigkeitskonstante ist hier in Methylacetat etwas höher als in Chlorbenzol.

Die Tabellen XI und XII bringen die Ergebnisse zweier Untersuchungen, die bereits von anderer Seite ausgeführt wurden und an sich nichts Neues bringen, aber der Vollständigkeit halber angeführt seien. Für diese wie für überhaupt alle noch folgenden Versuche wurde wieder die Reaktion zwischen Triaethylamin und Aethyljodid gewählt, deren Geschwindigkeit sich der Größenordnung nach als am günstigsten erwies. Tabelle XI bringt die k-Werte für diese Reaktion bei der doppelten Konzentration der Komponenten.

Tabelle XI.

Reaktion: Triaethylamin + Aethyljodid.
Temperatur = 50° C. v = 5

| Lösungsmittel | k |
|---|---|
| Benzol | 0,0000565 |
| Chlorbenzol | 0,000210 |
| Methanol | 0,000116 |
| Aceton | 0,000764 |

Die k-Werte sind für alle vier untersuchten Lösungsmittel nicht ganz doppelt so groß (1,8 bis 1,9mal) wie die entsprechenden der halben Konzentration. Das Verhältnis untereinander erweist sich als recht gut konstant. Diese Ergebnisse stimmen mit Walden[27]) überein.

Tabelle XII bringt die k-Werte für die Reaktion des Triaethylamins mit Aethyljodid in Lösungsmittelgemischen und die Gegenüberstellung der gefundenen k-Werte mit den Mittelwerten aus den k-Werten beider Komponenten des Gemisches. Die Mischungsverhältnisse beziehen sich auf Raumteile.

Tabelle XII.

Reaktion: Triaethylamin + Aethyljodid.

Temperatur = 50° C. v = 10

| Lösungsmittelgemisch | k (gefunden) | k (errechnet) |
|---|---|---|
| Benzol + Chlorbenzol 1+1 | 0,0000708 | 0,0000737 |
| „ + Nitrobenzol 1+1 | 0,000431 | 0,000567 |
| „ + Methanol 1+1 | 0,0000615 | 0,0000496 |
| „ + Aceton 1+1 | 0,000237 | 0,000217 |
| „ + Benzylalkohol 1+1 | 0,0000862 | 0,000108 |
| „ + „ 2+1 | 0,0000565 | 0,0000820 |
| Nitrobenzol + Aceton 1+1 | 0,000616 | 0,000752 |

Die gefundenen k-Werte in den Lösungsmittelgemischen sind im allgemeinen kleiner als die aus den Einzel-k-Werten berechneten Mittelwerte, die prozentuale Abweichung ist dabei sehr verschieden. Lediglich in den Gemischen von Benzol mit Methanol und mit Aceton sind die gefundenen k-Werte höher als die errechneten. Die Ergebnisse stimmen überein mit denen, die A. von Hemptinne und A. Bekaert[28]) fanden. Walden[29]) gibt dazu noch an, daß Poma und Tanzi die Reaktion der Salzbildung aus Dimethylanilin und Aethyljodid in reinen Lösungsmitteln und deren Gemischen untersuchten mit dem Ergebnis, daß ein zweites Lösungs-

27) P. Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 405.

28) A. v. Hemptinne u. A. Bekaert, Zeitschr. phys. Chem., 28, 237.

29) P. Walden, Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 411.

mittel zum ersten hinzugesetzt um so stärker wirkt, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist, aber nicht ganz proportional derselben. Aus Messungen der Dielektrizitätskonstante in Gemischen von Benzol mit Aethanol, Aceton, Chlorbenzol und Nitrobenzol wurden die folgenden Daten durch Interpolation der angegebenen Zahlen gefunden:

Benzol + Aethanol bei 16° C[30])

bei 50 Vol. % Aethanol ist $\varepsilon = 12{,}87$, der Mittelwert aus $\varepsilon$ für Benzol und $\varepsilon$ für Aethanol = 13,8.

Benzol + Nitrobenzol bei 16° C[30])

bei 50 Vol. % Nitrobenzol ist $\varepsilon = 13{,}7$, der Mittelwert aus $\varepsilon$ für Benzol und $\varepsilon$ für Nitrobenzol = 19,8.

Benzol + Aceton bei 19° C[31])

bei 50 Vol. % Aceton ist $\varepsilon = 9{,}86$, der Mittelwert aus $\varepsilon$ für Benzol und $\varepsilon$ für Aceton = 11,84.

Benzol + Chlorbenzol bei 25° C[32])

bei 50 Vol. % Chlorbenzol ist $\varepsilon = 3{,}87$, der Mittelwert aus $\varepsilon$ für Benzol und $\varepsilon$ für Chlorbenzol = 3,95.

Die Dielektrizitätskonstanten sind demnach in Mischungen durchweg geringer als ihrem Mittel aus den Werten für die reinen Lösungsmittel entspricht. Bei den Mischungen Benzol + Chlorbenzol und Benzol + Nitrobenzol läuft die Abweichung vom Mittelwert bei den k-Werten ersichtlich mit der Abweichung vom Mittelwert bei den $\varepsilon$-Werten parallel.

---

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Untersuchungen über den Einfluß von verschiedenen Zusätzen auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Triaethylamin und Aethyljodid gebracht. Es sei hier erwähnt, daß bereits Meerwein bei seinen Untersuchungen über die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphenhydrochlorids in Isobor-

30) Philip, Zeitschr. phys. Chem., 24, 18.
31) Drude, Zeitschr. phys. Chem., 23, 267.
32) Williams, Phys. Zeitschr., XXIX, 176.

nylchlorid (siehe S. 14) einen solchen Einfluß prüfte und durch Zusatz von $SnCl_4$ und $SbCl_5$ eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion erreichen konnte, die er als katalytische bezeichnete. Die im folgenden benutzten Zusätze sind:

1. Jod, reines, resublimiertes Präparat.
2. Natriumjodid, reines, aus Aceton umkristallisiertes Präparat.
3. Tetraisoamylammoniumjodid, den Beständen des Laboratoriums entnommen, wo es für Leitfähigkeitsmessungen benutzt wurde.
4. Aktive Kohle, bezogen von Schering-Kahlbaum. Die Kohle erwies sich als halogenionenhaltig. Sie wurde daher mehrfach mit siedendem Wasser gewaschen und nach dem Absaugen gut getrocknet. Nach dieser Behandlung war sie halogenfrei.
5. Bolus alba, Merck'sches Präparat. Die Prüfung auf Halogenionen fiel negativ aus. Das wässerige Filtrat reagierte schwach alkalisch. Er wurde gut getrocknet.
6. Silica-Gel, bezogen von Th. Schuchardt, Görlitz. Das granulierte Präparat wurde im Porzellanmörser fein zerrieben und gut getrocknet. Die Prüfung auf Halogenionen fiel negativ aus, das wässerige Filtrat reagierte schwach alkalisch.

Um den Einfluß molekularen Jods auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu prüfen, wurden in das 50-ccm-Meßkölbchen mit Aethyljodid vor dem Auffüllen mit dem Lösungsmittel einmal 0,127 g und einmal 0,254 g Jod hinzugegeben und in den Lösungsmitteln gelöst. Nach dem Zusammengeben der Aminlösung und der jodhaltigen Jodidlösung wurde die Farbe der Lösung schon beim Stehen in Eiswasser allmählich schwächer und verschwand nach dem Einbringen in dem Thermostaten annähernd vollständig. Nur bei Anwendung von 0,254 g Jod blieb auch im Thermostaten noch schwache Gelbfärbung bestehen. Es wurde daher die Annahme gemacht, daß das zugesetzte Jod ionogen gebunden wurde, und die in jedem Röhrchen gelöste Menge Jod von den erhaltenen x-Werten abgezogen. Die so erhaltenen k-Werte gibt Tabelle XIII wieder.

Tabelle XIII.

Reaktion : Triaethylamin + Aethyljodid.

Temperatur = 50° C. v = 10

| Lösungsmittel | k (0,127 g Jod auf 100 ccm Lsgm.) | k (0,254 g Jod auf 100 ccm Lsgm.) |
|---|---|---|
| Benzol | 0,0000304 | 0,0000280 |
| Methanol | 0,0000680 | 0,0000654 |
| Aceton | 0,000384 | 0,000367 |

Der k-Wert in Methanol ist hier nicht zu hoch, wie es scheint, da für das hier verwandte Methanol der k-Wert 0,0000688 gefunden wurde. Dieser konnte später auf den in Tabelle IV angegebenen Wert verbessert werden. Wie man sieht, erweist sich unsere Annahme als berechtigt. Die k-Werte der ersten Rubrik zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung mit den ohne Jodzusatz erhaltenen. Wenn die k-Werte in der zweiten Rubrik zu niedrig ausfallen, so liegt das zweifellos daran, daß hier nicht alles Jod ionogen in Lösung gegangen ist, der Abzug von den x-Werten also zu hoch wird. Die Einzelwerte für k (Tabelle XIII im Anhang) zeigen einen leicht abfallenden Gang. Diese Tatsache, sowie eine schwache Gelbfärbung, bzw. Verstärkung der schwachen Gelbfärbung bei längerer Reaktionsdauer, deutet darauf hin, daß mit fortschreitender Reaktion ein Teil des Jods wieder molekular abgeschieden wird. Eine katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Jod muß verneint werden, wenigstens für die zur Anwendung gelangte Jodkonzentration. Bei Zusatz größerer Mengen Jod trat keine vollständige Entfärbung der Lösung mehr ein, so daß die Titration wegen der starken Färbung der Lösung nicht durchführbar war. Schon bei Anwendung von 0,254 g Jod auf 100 ccm Lösung war die Entfärbung nicht ganz vollständig, woraus sich die kleineren k-Werte für diese Jodkonzentration erklären. Da die Entfärbung des Jods erst nach Zugabe der Aminlösung eintrat, mußte die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung in einer Reaktion des Jods mit dem Amin gesucht werden. Es wurden daher noch folgende Versuche gemacht. In einer $\frac{1}{5}$ n-Lösung des Triaethylamins allein wurde Jod in den beiden Konzentrationen 0,127 g und 0,254 g auf 100 ccm Lösung gelöst. Je 5 ccm dieser Lösungen wurden im Reagensrohr in den Thermostaten (50° C) gehängt.

Es trat in allen drei Lösungsmitteln, Benzol, Methanol und Aceton, Entfärbung ein und das zugesetzte Jod konnte quantitativ mit Silbernitrat gefällt werden. Nur in der Benzollösung, in der bei Zusatz von 0,254 g Jod auf 100 ccm keine vollständige Entfärbung eintrat, fielen nur 90 % des Jods als Silberjodid. Bei Zusatz von Jod zu reinem Triaethylamin und Triisoamylamin trat starke Erwärmung ein. Das Jod setzte sich als eine in dem Amin unlösliche Schmiere an der Gefäßwandung fest, und in dem Amin zeigte sich ein kristallinischer Niederschlag, der isoliert werden konnte. Der aus dem Triisoamylamin erhaltene Niederschlag bildete grauweiße, fettglänzende Blättchen, die bei über 300 ° C verkohlten ohne zu schmelzen. Der Niederschlag aus dem Triaethylamin war mengenmäßig verschwindend gering und durch Jod verunreinigt. Beide Verbindungen konnten nicht identifiziert werden. Ihre wässerige Lösung gab mit Silbernitrat einen starken Niederschlag von Silberjodid. Wie die Bindung des Jods im einzelnen erfolgt, konnte nicht geklärt werden. Die nächstliegende Annahme einer Jodsubstitution in der Alkylgruppe und Anlagerung des gleichzeitig gebildeten Jodwasserstoffes scheidet aus, da in diesem Falle nur 50 % des Jods durch Silbernitrat fällbar sein dürften.

Wie verhalten sich nun bereits vor Beginn der Reaktion in der Lösung vorhandene Jodionen gegenüber der Geschwindigkeit? Um das zu prüfen, wurde in analoger Ausführung wie bei dem vorigen Versuch 0,106 g Tetraisoamylammoniumjodid in das 50-ccm-Meßkölbchen zu dem Aethyljodid hinzugesetzt. In Methanol und Aceton wurde derselbe Versuch auch mit 0,15 g Natriumjodid ausgeführt. Die gefundenen x-Werte wurden entsprechend dem Jodionengehalt im Röhrchen korrigiert. Das Ergebnis zeigt Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

Reaktion: Triaethylamin + Aethyljodid.

Temperatur = 50 ° C. v = 10

| Lösungsmittel | k (0,106 g $[C_5H_{11}]_4NJ$ auf 100 ccm Lsgm.) | k (0,15 g NaJ auf 100 ccm Lsgm.) |
|---|---|---|
| Methanol | 0,0000680 | 0,0000691 |
| Aceton | 0,000397 | 0,000396 |
| Nitrobenzol | 0,00109 | |
| Aethylenchlorid | 0,000341 | |

Für den k-Wert in Methanol gilt das hinsichtlich desselben k-Wertes in voriger Tabelle gesagte. Die Werte stimmen mit den ohne Zusatz von Jodionen gefundenen gut überein. Jodionen beeinflussen also die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

Für die nun folgenden Versuche über den Einfluß von aktiver Kohle, Bolus und Silica-Gel auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind hinsichtlich der Arbeitsweise noch folgende Erläuterungen zu geben. In jedes Reagensröhrchen der Meßreihe wurde die auf der Handwaage abgewogene Menge des Zusatzstoffes gegeben und darauf die Lösungen von Amin und Jodid hinzugefügt. Die gute Durchmischung der Lösung mit den festen Stoffen wurde dadurch erreicht, daß die zugeschmolzenen Reagensröhrchen mittels Drahtösen senkrecht an der vertikalen Welle des Thermostatenrührwerks befestigt wurden. Nach Herausnehmen aus dem Thermostaten, Abkühlen und Abtrocknen, wurde das Röhrchen wieder zertrümmert, die Lösung von den festen Bestandteilen abgesaugt, Glas und Filter mit Rückstand zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen und die so erhaltene Lösung in der Saugflasche titriert. Von Bolus und Silica-Gel wurde später nicht mehr abfiltriert, sondern die Titration in ihrer Gegenwart vorgenommen, da es sich erwies, daß die Ergebnisse in der filtrierten und nichtfiltrierten Lösung die gleichen waren. Die Filtration von Bolus und Silica-Gel verläuft sehr langsam. Es folgen zunächst die Ergebnisse der Versuche mit aktiver Kohle. Zum Vergleich bringt die letzte Rubrik noch einmal die k-Werte der Tabelle IV. Die angewandte Menge Kohle betrug 0,5 g. Zur Prüfung des Einflusses der Kohlemenge wurde in einigen Lösungsmitteln der Versuch unter Zusatz von 1 g Kohle wiederholt. Zur Kontrolle wurden jeweils Parallelversuche ohne Kohlezusatz, aber unter Schütteln am Thermostatenrührwerk ausgeführt. Diese ergaben stets mit guter Genauigkeit die k-Werte der Tabelle IV.

Tabelle XV.

Reaktion: Triaethylamin + Aethyljodid.
Temperatur = 50° C. v = 10

| Lösungsmittel | k (0,5 g Kohle auf 10 ccm Lsg.) | k (1 g Kohle auf 10 ccm Lsg.) | k (ohne Kohle) |
|---|---|---|---|
| Benzol | 0,0000616 | 0,0000773 | 0,0000304 |
| Toluol | 0,0000454 | | 0,0000188 |

| Lösungsmittel | k (0,5 g Kohle auf 10 ccm Lsg.) | k (1 g Kohle auf 10 ccm Lsg.) | k (ohne Kohle) |
|---|---|---|---|
| Chlorbenzol | 0,000115 | 0,000116 | 0,000117 |
| Nitrobenzol | 0,000809 | 0,000785 | 0,00110 |
| o-Nitrotoluol | 0,000580 | | 0,000789 |
| Methanol | 0,000106 | 0,000111 | 0,0000631 |
| Aethanol | 0,000129 | | 0,0000489 |
| Propanol | 0,0000854 | | 0,0000338 |
| Benzylalkohol | 0,000188 | | 0,000185 |
| Aceton | 0,000396 | | 0,000403 |
| Anisol | 0,000190 | | 0,000190 |
| Methylacetat | 0,000133 | | 0,0000958 |
| Benzylacetat | 0,000214 | | 0,000216 |
| Aethylbenzoat | 0,000179 | | 0,000178 |
| Aethylenchlorid | 0,000342 | | 0,000342 |

Wir erhalten nach dieser Tabelle drei Gruppen von Lösungsmitteln hinsichtlich der Beeinflussung der Reaktion in ihnen durch die aktive Kohle. In einer Gruppe von Lösungsmitteln findet eine Erhöhung der Geschwindigkeit statt. Es sind dies Benzol, Toluol, die drei aliphatischen Alkohole und Methylacetat. In einer zweiten Gruppe wird die Geschwindigkeit herabgesetzt. Hierhin gehören die beiden Nitrokörper, Nitrobenzol und o-Nitrotoluol. In der dritten Gruppe finden sich alle andern untersuchten Lösungsmittel. In ihnen zeigt Kohle keine Beeinflussung der Geschwindigkeit, und die Geschwindigkeitskonstante für die Messungen mit und ohne Kohle stimmen ausgezeichnet überein. Die Größe des Effektes ist verschieden. Die Herabsetzung der Geschwindigkeit in Nitrobenzol und o-Nitrotoluol stimmt prozentual gut überein. Die Geschwindigkeit ist in Benzol fast die doppelte, in Toluol fast die 2,5fache. In Methanol ist die Geschwindigkeit um etwa 70 % höher und steigt in Aethanol und Propanol wieder auf das 2,5fache. In Methylacetat beträgt die Beschleunigung etwa 50 %. Es ist interessant, daß bei Eintritt aromatischer Körper als Säure- bzw. Alkoholkomponente in den Ester die Einwirkung der Kohle aufhört. Benzylacetat bzw. Aethylbenzoat zeigen keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Kohle. Die im ersten Teil dieser Arbeit gezeigte Erhöhung der Geschwindigkeit in Methanol gegenüber der in Chlorbenzol für die Reaktion des Triisoamylamins mit Isoamyljodid ließ vermuten, daß für diese Reaktion Kohle keine oder doch nur eine geringere Wirkung haben würde. Diese Vermutung bestätigte sich nicht. Die

Wiederholung dieser Messung unter Schütteln mit 0,5 g Kohle ergab den mittleren k-Wert 0,00000544 gegenüber dem ohne Kohle gefundenen von 0,00000300. Die Erhöhung der Geschwindigkeit beträgt hier 80 %. Die Ursache für die gefundene Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kohle wurde in dem Adsorptionsvermögen der Kohle gesucht. Zwei nebenbei angestellte Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeit in Nitrobenzol und Propanol durch Zusatz von nicht aktiver, grob-kristallinischer Rohrzuckerkohle zu beeinflussen, blieben ohne Erfolg. Es war daher interessant, Vertreter der drei Lösungsmittelgruppen auch unter Zusatz anderer Adsorptionsmittel zu untersuchen. Als solche wurden Bolus und Silica-Gel gewählt. Es wurden in jedes Reagensrohr 2 g Bolus oder Silica-Gel gegeben. Diese Menge entspricht in grober Annäherung dem Volumen nach der Menge von 0,5 g Kohle. Der Einfluß der Menge des Zusatzstoffes wurde durch Wiederholung der Versuche mit je 1 g Bolus oder Silica-Gel geprüft. Die Ergebnisse bringt Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

Reaktion : Triaethylamin + Aethyljodid.
Temperatur = 50° C. v = 10

A. Zusatz : Bolus.

| Lösungsmittel | k (+ 2 g Bolus auf 10 ccm Lsg.) | k (+ 1 g Bolus auf 10 ccm Lsg.) |
|---|---|---|
| Benzol | 0,0000245 | 0,0000257 |
| Chlorbenzol | 0,0000819 | |
| Nitrobenzol | 0,000649 | 0,000832 |
| Methanol | 0,0000483 | 0,0000542 |
| Anisol | 0,000127 | |

B. Zusatz : Silica-Gel.

| Lösungsmittel | k (+ 2 g S.-G. auf 10 ccm Lsg.) | k (+ 1 g S.-G. auf 10 ccm Lsg.) |
|---|---|---|
| Benzol | 0,00000986 | 0,0000165 |
| Chlorbenzol | 0,0000228 | |
| Nitrobenzol | 0,000233 | 0,000503 |
| Methanol | 0,0000524 | 0,0000569 |
| Anisol | 0,0000396 | |

Durch Zusatz von Bolus oder Silica-Gel wird also die Geschwindigkeit durchweg vermindert und zwar durch Si-

lica-Gel erheblich stärker als durch Bolus. Nur in Methanol wirken beide Zusätze ungefähr gleichstark vermindernd. Mit den Ergebnissen der Messungen mit Kohlezusatz finden wir insofern eine gewisse Uebereinstimmung, als die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Zusätze am stärksten in den Lösungsmitteln auftritt, in denen Kohle entweder auch eine Herabsetzung der k-Werte bewirkt, oder ohne Einfluß bleibt, während die Geschwindigkeitsminderung in Benzol und Methanol, in denen Kohle beschleunigend wirkt, geringer ist. Der Einfluß der Menge des Zusatzstoffes ist für Kohle, Bolus und Silica-Gel ziemlich derselbe. Eine größere Menge des Zusatzes verstärkt den Effekt, doch in geringerem Maße als dem Mengenverhältnis entspricht. Nur in Methanol wurde nach Zusatz von 1 g Kohle der k-Wert kaum höher gefunden als derjenige unter Zusatz von 0,5 g Kohle. Es wurde in diesem Lösungsmittel noch eine Meßreihe unter Zusatz von 0,25 g Kohle ausgeführt, die den mittleren k-Wert von 0,0000935 ergab, eine also auch nur unwesentliche Verminderung.

Die nächsten Versuche wurden in der Richtung angestellt, einen Zusammenhang dieser sehr eigentümlichen Ergebnisse mit den adsorbierenden Eigenschaften der drei Zusatzstoffe aufzufinden. Zunächst wurden die aus der zu titrierenden Lösung auf der Nutsche zurückgebliebenen Zusatzstoffe Kohle, Bolus oder Silica-Gel zusammen mit dem Filter wieder in ein Reagensrohr gebracht, 10 ccm des betreffenden Lösungsmittels hinzugegeben, und die Röhrchen nach dem Zuschmelzen wiederum im Thermostaten geschüttelt. Nach bestimmter Zeit wurde die Lösung erneut abgesaugt, das Filter ausgewaschen und die Lösung auf Jodionen titriert. Bolus und Silica-Gel gaben bei dieser Behandlung k e i n e Jodionen mehr ab, wohl aber die Kohle, so daß geschlossen werden konnte, daß das gebildete Salz nur an Kohle adsorbiert wird. Auch bei wiederholtem Ausschütteln der Kohle nach diesem Verfahren zeigte sich immer wieder Abgabe von Jodionen. Die abgegebenen Mengen waren aber sehr gering und erlaubten eine genaue Titration nicht, so daß es aussichtslos erschien, durch solches wiederholtes Ausschütteln, Bestimmung der abgegebenen Menge des Jodids und Extrapolation auf unendlich die tatsächlich adsorbierte Menge zu ermitteln. Die Adsorption des Salzes konnte qualitativ für alle untersuchten Lösungsmittel nachgewiesen werden, wobei als Vertreter der 3 Lösungsmittelgruppen Nitrobenzol, Benzol und Methanol, Chlorbenzol und Anisol gewählt wurden.

Um das vorstehende Ergebnis zu erhärten, wurden je 10 ccm einer Lösung des Tetraaethylammoniumjodids in Wasser, Methanol und Nitrobenzol mit 0,5 g Kohle, 2 g Bolus und 2 g Silica-Gel geschüttelt und die Lösung nach einmal 1 Stunde und einmal 3 Stunden nach Filtration auf das Jodion titriert. Uebereinstimmend mit dem vorstehenden Ergebnis wurde an Bolus und Silica-Gel keine Adsorption festgestellt. Die an Kohle adsorbierten Mengen waren nach 1 Stunde und nach 3 Stunden dieselben und betrugen aus einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung in Wasser 16 %, aus einer $\frac{1}{20}$ n-Lösung in Methanol 14 % und aus einer gesättigten (etwa $\frac{1}{125}$ n) Lösung in Nitrobenzol 37 %. Die Ergebnisse beweisen nur qualitativ, daß die Adsorption des Salzes an Kohle im Gegensatz zu Bolus und Silica-Gel stattfindet. Quantitativ sagen sie nichts aus, da die hohe prozentuale Adsorption aus Nitrobenzol durch die sehr geringe Konzentration bewirkt wird. Wegen der praktischen Unlöslichkeit des Tetraaethylammoniumjodids in den anderen interessierenden Lösungsmitteln, konnte die Adsorption aus denselben nicht bestimmt werden.

Es wurde nun die Adsorption des Amins aus Vertretern der drei Lösungsmittelgruppen durch Kohle, Bolus und Silica-Gel geprüft. Zu diesem Zwecke wurden je 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung des Amins mit dem betreffenden Adsorptionsmittel geschüttelt und die Lösung einmal nach 1 und einmal nach 3 Stunden nach Filtration mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure und Paranitrophenol als Indikator auf das Amin titriert. Die Ergebnisse waren folgende.

Es wurde adsorbiert:

| durch | 0,5 g Kohle | 2 g Silica-Gel | 2 g Bolus |
|---|---|---|---|
| aus Benzol | 17,7 % | 40,4 % | 27,4 % |
| Chlorbenzol | 19,2 % | 43,3 % | 32,2 % |
| Nitrobenzol | 20 % | 44,8 % | 35 % |
| Methanol | 19 % | 33 % | 27 % |

Die nach 1 und 3 Stunden gefundenen Werte sind, da sie praktisch gleich waren, in den Mittelwert zusammengezogen. Für die zur Anwendung gebrachten Mengen der Adsorptionsmittel (Kohle 0,5 g, Silica-Gel 2 g, Bolus 2 g) nimmt also die Aminadsorption in der Reihenfolge Kohle,

Bolus, Silica-Gel zu. Die Aminadsorption durch Bolus und Silica-Gel entspricht in der Reihenfolge der adsorbierten Mengen auch der Reihenfolge der Größe der Geschwindigkeitsminderung aber nicht in demselben Verhältnis. Die Aminadsorption an Kohle aus den untersuchten Lösungsmitteln zeigt mengenmäßig keine nennenswerten Unterschiede. Die starke Aminadsorption an Silica-Gel und Bolus sowie die unbefriedigende Konstanz der Einzel-k-Werte für die Messungen mit diesen Zusätzen (siehe Tabelle XVI im Anhang), die fast durchweg einen abfallenden Gang zeigen, der um so ausgeprägter ist, je größer die Verminderung der Geschwindigkeit gefunden wird, läßt vermuten, daß, wenigstens bei diesen Adsorptionsmitteln, das Amin mit chemischen Kräften gebunden und somit der Reaktion entzogen wird. Die erste Vermutung, daß es sich überhaupt um eine chemische Bindung des Amins als Salz durch saure Bestandteile des Adsorptionsmittels handelte, erwies sich als unrichtig. Es war möglich, aus einer Aminlösung, die mit Bolus bzw. Silica-Gel geschüttelt war und ohne vorhergehende Filtration auf das Amin titriert wurde, nach und nach das Amin so gut wie quantitativ herauszuholen, indem man nach dem ersten Farbumschlag die Lösung unter häufigem Umschütteln stehen ließ und von Zeit zu Zeit das in die Lösung nachgelieferte Amin wieder titrierte. Diese Nachlieferung des Amins erfolgte aus Silica-Gel ganz erheblich langsamer als aus Bolus. Während der letztere das gesamte adsorbierte Amin innerhalb 24 Stunden abgegeben hatte, war die quantitative Erfassung des an Silica-Gel adsorbierten Amins nach 72 Stunden nur angenähert möglich. Daß das Amin tatsächlich der Reaktion entzogen wird, ließ sich für Bolus dadurch beweisen, daß die Errechnung der k-Werte in Chlorbenzol unter der Voraussetzung einer 30%igen Aminadsorption und dementsprechender Korrektur der Amin-Anfangskonzentration recht gut den nach Tabelle IV geforderten Mittelwert ergab. Für Silica-Gel führte auch diese Berechnung zu zu geringen k-Werten. Mit der Annahme einer Bindung des Amins an Bolus und Silica-Gel mittels chemischer Kräfte befinden wir uns in Uebereinstimmung mit Birutowitsch[33]). Dieser untersuchte die Adsorption basischer und saurer Farbstoffe an Kohle und Silica-Gel und fand, daß Kohle beide Farbstoffgruppen annähernd gleich gut adsorbiert. Silica-Gel dagegen adsorbiert saure Farbstoffe nicht, und basische stär-

33) Birutowitsch, Koll. Zeitschr., 44, 239 (1928).

ker als Kohle. Birutowitsch sieht die Ursache der unterschiedlichen Adsorptionswirkung der Kohle gegenüber Silica-Gel in dem Unterschied der Polarität.

Es ist außerordentlich schwer, aus den Ergebnissen vorstehender Untersuchungen einen Einblick in den Einwirkungsmechanismus adsorbierender Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu gewinnen. Die Geschwindigkeitsminderung durch Silica-Gel und Bolus können wir durch die Herabsetzung der Aminkonzentration erklären. Für die verschieden starke Wirkung in den verschiedenen Lösungsmitteln, die, wie gezeigt, einen gewissen Parallelismus mit der Stärke der Aminadsorption besitzt, wäre die Erklärung durch das verschiedene Lösungsvermögen und die dadurch bedingte verschiedene Geschwindigkeit der Nachlieferung des Amins aus dem Adsorptionsmittel in die Lösung einleuchtend. Hinsichtlich der Wirkung der Kohle liegt es nahe, die beschleunigende Wirkung mit der eben nur an Kohle festgestellten Adsorption des gebildeten Salzes in Verbindung zu bringen. Wenn wir uns erinnern, daß Walden (S. 12) den engen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit des Reaktionsproduktes nachzuweisen vermochte, so leuchtet es ein, daß, wenn durch die Adsorption des Salzes aus der Lösung das Lösungsvermögen des Mediums verstärkt wird, auch die Geschwindigkeit der Reaktion eine Erhöhung erfährt. Da die Adsorption des Salzes aber aus Lösungsmitteln aller drei Gruppen festgestellt werden konnte, so müßte man annehmen, daß sich in der Wirkung der Kohle zwei Effekte überlagern. Einmal die die Geschwindigkeit herabsetzende Aminadsorption und zweitens die beschleunigend wirkende Salzadsorption. In den beiden Nitrokörpern würde dann der erste Effekt, in Benzol, Toluol, den drei aliphatischen Alkoholen und Methylacetat der zweite Effekt überwiegen. In den anderen Lösungsmitteln müßten sich beide Effekte gerade gegenseitig aufheben. Man kann nicht sagen, daß diese Erklärung befriedigt. Andererseits könnte auch die Aminadsorption an Kohle, wenn sie nicht chemischer Natur ist, infolge Konzentrationserhöhung an der Grenzfläche Kohle-Lösung die beschleunigende Wirkung hervorrufen. Man müßte dann annehmen, daß in den Fällen, in denen Kohle keine Wirkung zeigt, die Erhöhung der Aminkonzentration infolge teilweiser Blockierung des Amins durch Lösungsmittelmoleküle aufgehoben wird. Da aber in den Nitrokörpern tatsächlich eine Herabsetzung der Geschwindigkeit nachzuweisen war, scheint die erste Erklärung noch

wahrscheinlicher. In beiden Fällen muß aber das Lösungsmittel eine entscheidende, individuelle Rolle spielen. Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Adsorption der Lösungsmittel an Kohle zu untersuchen. Ebenso läßt sich über die Adsorption des Aethyljodids, die von wesentlicher Bedeutung sein kann, nichts aussagen. Die vorhandene Literatur gibt keine Anhaltspunkte für eine Erklärung. Nekrassow[34]) kommt bei der Untersuchung der Adsorption homologer Fettsäuren aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln durch Kohle zu dem Ergebnis, daß die Adsorption in keinem Verhältnis zur Oberflächenspannung des Mediums steht, es gelingt ihm aber in sauerstoffhaltigen Medien (Methanol, Aethanol, Aceton, Diaethylketon) einen Parallelismus zwischen der Adsorption und der Dielektrizitätskonstante nachzuweisen, und zwar nahm die Adsorption mit steigender Dielektrizitätskonstante zu. Ueber die Adsorption von Dämpfen organischer Medien an Kohle arbeiteten Traube und Birutowitsch[35]). Die Adsorption nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Diese Befunde ließen sich aber mit unseren Ergebnissen nicht in Beziehung bringen. Von Interesse ist noch eine Arbeit von Miller und Bandemer[36]), in der nachgewiesen wird, daß die Adsorption basischer Stoffe auf sauren Eigenschaften der Kohle beruht. Das würde die Annahme einer Entfernung des adsorbierten Amins aus der Reaktion auch für Kohle rechtfertigen. Die Autoren zeigen ferner, daß die Adsorption anorganischer Salze aus Wasser eine hydrolytische ist, es wird die Säure adsorbiert und die Base in Freiheit gesetzt. Diese Erscheinung tritt selbst in alkalischer Lösung auf. Auf Grund dieses Befundes wäre vielleicht als Ursache für die beschleunigende Wirkung der Kohle in unserem Falle eine solvolytische Adsorption des Tetraaethylammoniumjodids möglich, durch welche die Aminkonzentration gegenüber der des Jodids erhöht wird. Es sind aber alle diese Erklärungsversuche durchaus unbefriedigend. Ein Beweis für die eine oder andere Hypothese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gebracht werden.

---

34) Nekrassow, Zeitschr. phys. Chem., 136, 18 (1928).

35) Traube und Birutowitsch, Koll. Zeitschr., 44, 233 (1928).

36) Every J. Miller and Selma L. Bandemer, Journ. phys. chem., 32, 829 (1928).

Zusammenfassend läßt sich etwa folgendes sagen: Im ersten Teil der Arbeit konnten wir zeigen, daß

1. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Triaethylamin und Aethyljodid der Gleichung für bimolekulare Reaktionen gehorcht,
2. das Verhältnis der k-Werte für dieselbe Reaktion mit dem gleichen Verhältnis der von Menschutkin und Walden angegebenen im allgemeinen übereinstimmt. Die Unstimmigkeiten, die sich bei diesem Vergleich hinsichtlich sauerstoffhaltiger Medien gegenüber den Ergebnissen Menschutkins zeigten, führten wir auf die Verschiedenheit der Versuchstemperatur zurück.
3. in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen Menschutkins die Anlagerung des Aethylbromids an Triaethylamin etwa 6- bis 8mal langsamer erfolgte als die des Aethyljodids, das Verhältnis der k-Werte aber dasselbe blieb. Die Anlagerung des Isoamylbromids an Triisoamylamin erfolgte nur 3- bis 4mal langsamer als die des Isoamyljodids.
4. in Uebereinstimmung mit Walden die Erhöhung der Konzentration der Komponenten auf das doppelte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ganz auf das doppelte erhöht, das Verhältnis der Geschwindigkeiten aber dasselbe bleibt,
5. in Lösungsmittelgemischen, in Uebereinstimmung mit v. Hemptinne und Bekaert, die Geschwindigkeitskonstante im allgemeinen kleiner ist, als der dem Mischungsverhältnis entsprechende errechnete Wert. Nur in den Gemischen Benzol + Aceton 1 + 1 und Benzol + Methanol 1 + 1 ist der gefundene Wert höher als der errechnete,
6. die Geschwindigkeit der in ihrem Reaktionsmechanismus gleichartigen Reaktion zwischen verschiedenen Aminen und Alkyljodiden in verschiedenen Lösungsmitteln sich verschieden stark verschiebt, also das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Lösungsmitteln für die verschiedenen Reaktionen nicht konstant ist. Besonders auffällig war das Verhalten des Methanols als Vertreter der Alkohole. Die Geschwindigkeit in diesem Medium nahm augenscheinlich gegenüber der in Chlorbenzol mit abnehmender Allgemeingeschwindigkeit zu. Für das Ver-

hältnis Nitrobenzl zu Chlorbenzol konnten wir für die Reaktion der drei Isoamylamine einen Gang entgegengesetzter Richtung feststellen. Berücksichtigen wir ferner die gefundenen Verschiebungen der Geschwindigkeitsverhältnisse für Benzylalkohol, Aceton, Methylacetat und Aethylenchlorid, so müssen wir schließen, daß wenigstens für eine große Reihe von Lösungsmitteln die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit keine eindeutige Funktion ihrer physikalischen Konstanten darstellt. Die Effekte der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel werden sich vielfach überlagern und so die Klärung ihrer Wirkungsweise erschweren. (Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß auch Menschutkin[37]) für die Reaktion zwischen o-Toluidin und Bromallyl gegenüber der zwischen Triaethylamin und Aethyljodid eine Umkehrung der Geschwindigkeitsreihenfolge für Alkohole einerseits und Ketone andererseits feststellen konnte.)

Im zweiten Teil der Arbeit untersuchten wir den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir konnten zeigen, daß

1. molekulares Jod in kleinen Konzentrationen inogen gebunden wird durch das Amin und ebenso wie schon vorher anwesende Jodionen die Geschwindigkeit der Reaktion nicht beeinflußt,
2. wir hinsichtlich der Einwirkung von aktiver Kohle auf die Reaktionsgeschwindigkeit die untersuchten Lösungsmittel in drei Gruppen einordnen konnten.
   Gruppe I: Nitrobenzol, o-Nitrotoluol. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird herabgesetzt.
   Gruppe II: Benzol, Toluol, Methanol, Aethanol, Propanol, Methylacetat. Die Geschwindigkeit wird erhöht.
   Gruppe III: Chlorbenzol, Benzylalkohol, Aceton, Anisol, Benzylacetat, Aethylbenzoat. Ein Zusatz von Kohle bleibt ohne Einwirkung.
3. ein Zusatz von Bolus oder Silica-Gel durchweg die Geschwindigkeit der Reaktion verminderte. Die vorstehenden drei Gruppen fanden wir durch die Stärke des Effekts angedeutet.

37) Menschutkin, Zeitschr. phys. Chem., 34, 160.

Wir konnten die Herabsetzung der Geschwindigkeit durch eine chemische Bindung des Amins am Adsorptionsmittel und dadurch bedingte Verminderung der Aminkonzentration in der Lösung erklären. Die Wirkungserscheinungen der Kohle brachten wir mit der nur an Kohle beobachteten Salzadsorption in Beziehung und versuchten, sie durch Annahme zweier überlagerter Effekte, 1. Geschwindigkeitsminderung durch Aminadsorption und 2. Beschleunigung durch Salzadsorption und dadurch bedingte Löslichkeitserhöhung zu erklären. Diese Effekte sollten in den drei gefundenen Lösungsmittelgruppen verschieden stark wirksam sein. Wir diskutierten außerdem kurz die Möglichkeit einer Erklärung der Beschleunigung durch Annahme einer Erhöhung der Aminkonzentration an der Grenzfläche Kohle — Lösung bei nicht chemischer Bindung des adsorbierten Amins. Wir gaben der ersten Erklärung den Vorzug.

Auch diese Arbeit darf wohl als Beweis dafür angesehen werden, wie außerordentlich kompliziert die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und lösendem Medium sind und welche Schwierigkeiten sich ihrer Klärung in den Weg stellen.

---

Zum Schluß dieser Arbeit ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Professor Walden für das große Interesse und die Unterstützung, die er mir bei Ausführung der Versuche zuteil werden ließ, meinen Dank auszusprechen. Auch danke ich Herrn Professor Ulich und Herrn Dr. Birr für ihre zahlreichen guten Ratschläge.

# Tabellarische Übersicht

über

# die Versuchsergebnisse und Berechnung der k-Werte.

Die Nummern der Tabellen stimmen mit denen der zusammengezogenen Tabellen im Text überein.

Die mit + versehenen k-Werte wurden bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

a (bzw. b) = Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer.
x = Konzentration des gebildeten Aminsalzes zur Zeit t.
t = Reaktionsdauer in Minuten.
k = Geschwindigkeitskonstante.

## Tabelle III.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C.

I. *Triaethylamin v = 10, Aethyljodid v = 5*

A. In *Aceton*

| t | x | a—x | b—x | k |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,145 | 9,855 = a | 4,855 = b | |
| 35 | 0,64 | 9,215 | 4,215 | 0,000424 |
| 60 | 0,975 | 8,88 | 3,88 | 400 |
| 90 | 1,35 | 8,505 | 3,505 | 397 |
| 120 | 1,67 | 8,185 | 3,185 | 393 |
| 180 | 2,19 | 7,665 | 2,665 | 387 |
| 210 | 2,475 | 7,48 | 2,48 | 397 |
| 250 | 2,83 | 7,025 | 2,025 | 409 |
| | | | Mittelwert = | 0,000401 |

B. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | b—x | k |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,115 | 9,885 = a | 4,885 = b | |
| 90 | 1,32 | 8,565 | 3,565 | 0,000381 |
| 150 | 1,895 | 7,99 | 2,99 | 371 |
| 180 | 1,985 | 7,9 | 2,9 | 330 |
| 210 | 2,32 | 7,565 | 2,565 | 359 |
| 240 | 2,405 | 7,48 | 2,48 | 333 |
| 300 | 2,71 | 7,175 | 2,175 | 326 |
| | | | Mittelwert = | 0,000350 |

II. *Triaethylamin v = 5, Aethyljodid v = 10*

A. In *Aceton*

| t | x | a—x | b—x | k |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,06 | 9,94 = a | 4,94 = b | |
| 30 | 0,54 | 9,4 | 4,4 | 0,000399 |
| 60 | 0,995 | 8,945 | 3,945 | 397 |
| 90 | 1,365 | 8,575 | 3,575 | 390 |
| 150 | 1,975 | 7,965 | 2,965 | 385 |
| 180 | 2,29 | 7,65 | 2,65 | 401 |
| 250 | 2,85 | 7,09 | 2,09 | 416 |
| 300 | 3,055 | 7,885 | 1,885 | 398 |
| | | | Mittelwert = | 0,000398 |

B. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | b—x | k |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,315 | 9,685 = a | 4,685 = b | |
| 60 | 0,87 | 8,815 | 3,815 | 0,000371 |
| 90 | 1,145 | 8,54 | 3,54 | 343 |
| 180 | 2,02 | 7,665 | 2,665 | 367 |
| 250 | 2,33 | 7,355 | 2,355 | 330 |
| 270 | 2,425 | 7,26 | 2,26 | 327 |
| 285 | 2,515 | 7,17 | 2,17 | 329 |
| 305 | 2,6 | 7,085 | 2,085 | 326 |
| | | | Mittelwert = | 0,000342 |

Tabelle IV.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 430 | 0,3 | 4,7 | 0,0000297 |
| 1450 | 0,895 | 4,105 | 301 |
| 1580 | 0,97 | 4,03 | 305 |
| 1680 | 1,015 | 3,985 | 303 |
| 1950 | 1,15 | 3,85 | 306 |
| 2960 | 1,52 | 3,48 | 295 |
| 3260 | 1,635 | 3,365 | 298 |
| | | Mittelwert = | 0,0000304 |

B. In *Toluol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 610 | 0,285 | 4,715 | 0,0000198 |
| 1530 | 0,62 | 4,38 | 185 |
| 1800 | 0,715 | 4,285 | 185 |
| 2890 | 1,065 | 3,935 | 187 |
| 3280 | 1,17 | 3,83 | 186 |
| | | Mittelwert = | 0,0000188 |

C. In *Xylol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,1125 | 4,8875 | 0,0000153 |
| 420 | 0,1475 | 4,8525 | 145 |
| 480 | 0,165 | 4,835 | 142 |
| 1380 | 0,445 | 4,555 | 142 |
| 1500 | 0,48 | 4,52 | 142 |
| | | Mittelwert = | 0,0000145 |

D. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,3425 | 4,6575 | 0,000123 |
| 185 | 0,485 | 4,515 | 116 |
| 240 | 0,62 | 4,38 | 118 |
| 300 | 0,7425 | 4,2575 | 116 |
| 360 | 0,865 | 4,135 | 116 |
| 480 | 1,07 | 3,93 | 113 |
| | | Mittelwert = | 0,000117 |

E. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,06 | 4,94 = a | |
| 20 | 0,49 | 4,45 | 0,00111 |
| 30 | 0,69 | 4,25 | 110 |
| 50 | 1,07 | 3,87 | 112 |
| 60 | 1,215 | 3,725 | 110 |
| 90 | 1,595 | 3,345 | 107 |
| 180 | 2,575 | 2,425 | 119 |
| | | Mittelwert = | 0,00110 |

F. In *o-Nitrotoluol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,97 | 4,03 | 0,000802 |
| 85 | 1,26 | 3,74 | 793 |
| 120 | 1,62 | 3,38 | 799 |
| 150 | 1,86 | 3,14 | 790 |
| 200 | 2,18 | 2,82 | 773 |
| 270 | 2,555 | 2,445 | 774 |
| | | Mittelwert = | 0,000789 |

G. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 240 | 0,345 | 4,655 | 0,0000618 |
| 300 | 0,425 | 4,575 | 619 |
| 400 | 0,565 | 4,435 | 637 |
| 490 | 0,675 | 4,325 | 637 |
| 1480 | 1,56 | 3,44 | 613 |
| 1550 | 1,695 | 3,305 | 662 |
| | | Mittelwert = | 0,0000631 |

H. In *Aethanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 180 | 0,215 | 4,785 | 0,0000499 |
| 240 | 0,275 | 4,725 | 485 |
| 300 | 0,3375 | 4,6625 | 483 |
| 360 | 0,4125 | 4,5875 | 500 |
| 500 | 0,545 | 4,455 | 489 |
| 1500 | 1,32 | 3,68 | 478 |
| | | Mittelwert = | 0,0000489 |

I. In *Propanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 200 | 0,18 | 4,82 | 0,0000373 + |
| 450 | 0,355 | 4,645 | 340 |
| 1420 | 0,975 | 4,025 | 341 |
| 1530 | 1,025 | 3,975 | 337 |
| 1810 | 1,17 | 3,83 | 338 |
| | | Mittelwert = | 0,0000338 |

K. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,27 | 4,73 | 0,000190 |
| 120 | 0,4925 | 4,5075 | 182 |
| 180 | 0,71 | 4,29 | 184 |
| 240 | 0,9 | 4,1 | 183 |
| 300 | 1,09 | 3,91 | 186 |
| 360 | 1,26 | 3,74 | 187 |
| 500 | 1,57 | 3,43 | 183 |
| | | Mittelwert = | 0,000185 |

L. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 30 | 0,28 | 4,72 | 0,000306 + |
| 45 | 0,4 | 4,6 | 387 |
| 60 | 0,545 | 4,455 | 408 |
| 90 | 0,745 | 4,255 | 389 |
| 120 | 0,96 | 4,04 | 396 |
| 180 | 1,365 | 3,636 | 417 |
| 240 | 1,66 | 3,34 | 414 |
| 300 | 1,865 | 3,135 | 397 |
| | | Mittelwert = | 0,000403 |

M. In *Paraldehyd*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 480 | 0,36 | 4,64 | 0,0000323 |
| 970 | 0,67 | 4,33 | 319 |
| 1225 | 0,825 | 4,175 | 323 |
| 1385 | 0,89 | 4,11 | 313 |
| 1440 | 0,92 | 4,08 | 313 |
| 1470 | 0,94 | 4,06 | 315 |
| | | Mittelwert = | 0,0000317 |

N. In *Anisol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,53 | 4,47 | 0,000198 |
| 230 | 0,93 | 4,07 | 199 |
| 370 | 1,25 | 3,75 | 179 |
| 420 | 1,4 | 3,6 | 185 |
| 500 | 1,59 | 3,41 | 187 |
| | | Mittelwert = | 0,000190 |

O. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,3 | 4,7 | 0,000106 |
| 280 | 0,63 | 4,37 | 103 |
| 420 | 0,815 | 4,185 | 0927 |
| 500 | 0,95 | 4,05 | 0938 |
| 550 | 1,04 | 3,96 | 0955 |
| 1420 | 1,865 | 3,135 | 0838 |
| | | Mittelwert = | 0,000958 |

P. In *Benzylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,555 | 4,445 | 0,000208 |
| 300 | 1,235 | 3,765 | 219 |
| 400 | 1,5 | 3,5 | 214 |
| 480 | 1,735 | 3,265 | 221 |
| 495 | 1,75 | 3,25 | 218 |
| | | Mittelwert = | 0,000216 |

Q. In *Aethylbenzoat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 125 | 0,515 | 4,485 | 0,000184 |
| 245 | 0,9 | 4,1 | 179 |
| 365 | 1,225 | 3,775 | 178 |
| 420 | 1,335 | 3,665 | 173 |
| 520 | 1,565 | 3,435 | 175 |
| | | Mittelwert = | 0,000178 |

R. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,15 | 4,85 = a | |
| 120 | 0,79 | 4,06 | 0,000334 |
| 180 | 1,155 | 3,695 | 358 |
| 270 | 1,51 | 3,34 | 345 |
| 300 | 1,6 | 3,25 | 338 |
| 360 | 1,785 | 3,065 | 334 |
| 465 | 2,085 | 2,765 | 334 |
| 470 | 2,145 | 2,705 | 348 |
| | | Mittelwert = | 0,000342 |

## Tabelle V.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br = (C_2H_5)_4NBr$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1440 | 0,145 | 4,855 | 0,00000415 + |
| 2880 | 0,235 | 4,765 | 343 |
| 4320 | 0,35 | 4,65 | 348 |
| 5940 | 0,51 | 4,49 | 382 |
| 8680 | 0,66 | 4,34 | 351 |
| 10100 | 0,76 | 4,24 | 355 |
| 11550 | 0,85 | 4,15 | 355 |
| | | Mittelwert = | 0,00000355 |

B. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1450 | 0,515 | 4,485 | 0,0000158 |
| 1750 | 0,64 | 4,36 | 168 |
| 1890 | 0,69 | 4,31 | 169 |
| 2900 | 0,97 | 4,03 | 166 |
| 3320 | 1,08 | 3,92 | 166 |
| 4300 | 1,33 | 3,67 | 169 |
| 4770 | 1,445 | 3,555 | 170 |
| | | Mittelwert = | 0,0000167 |

C. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,275 | 4,725 | 0,000194 |
| 240 | 0,875 | 4,125 | 177 |
| 300 | 1,06 | 3,94 | 179 |
| 360 | 1,205 | 3,795 | 176 |
| 420 | 1,375 | 3,625 | 181 |
| | | Mittelwert = | 0,000181 |

D. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1440 | 0,765 | 4,235 | 0,0000251 |
| 1750 | 0,86 | 4,14 | 237 |
| 1920 | 1,02 | 3,98 | 267 |
| 2880 | 1,275 | 3,725 | 238 |
| 3300 | 1,41 | 3,59 | 238 |
| 4340 | 1,75 | 3,25 | 248 |
| 4800 | 1,88 | 3,12 | 251 |
| | | Mittelwert = | 0,0000246 |

E. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 240 | 0,405 | 4,595 | 0,0000735 |
| 300 | 0,52 | 4,48 | 774 |
| 360 | 0,605 | 4,395 | 765 |
| 420 | 0,675 | 4,325 | 743 |
| 1450 | 1,765 | 3,235 | 753 |
| | | Mittelwert = | 0,0000754 |

F. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,35 | 4,65 | 0,0000502 + |
| 1450 | 1,235 | 3,765 | 452 |
| 1790 | 1,475 | 3,525 | 468 |
| 1970 | 1,55 | 3,45 | 456 |
| 1980 | 1,545 | 3,455 | 455 |
| 2880 | 2,01 | 2,99 | 467 |
| | | Mittelwert = | 0,0000460 |

G. In *Anisol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 250 | 0,175 | 4,825 | 0,0000290 |
| 420 | 0,285 | 4,715 | 288 |
| 1520 | 0,87 | 4,13 | 277 |
| 2940 | 1,46 | 3,54 | 281 |
| | | Mittelwert = | 0,0000284 |

## Tabelle VI.

k-Werte f. d. Reaktion : $(C_5H_{11})NH_2 + C_5H_{11}J = (C_5H_{11})_2NH_2J$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1480 | 1,09 | 3,91 | 0,0000377 |
| 1500 | 1,10 | 3,90 | 376 |
| 1615 | 1,165 | 3,835 | 376 |
| 1735 | 1,235 | 3,765 | 378 |
| 1830 | 1,30 | 3,70 | 384 |
| 1910 | 1,345 | 3,655 | 385 |
| 1950 | 1,34 | 3,66 | 376 |
| 2940 | 1,785 | 3,215 | 378 |
| | | Mittelwert = | 0,0000379 |

B. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,225 | 4,775 | 0,0000314 + |
| 500 | 0,34 | 4,66 | 292 |
| 1440 | 0,835 | 4,165 | 278 |
| 1700 | 0,97 | 4,03 | 283 |
| 1900 | 1,025 | 3,975 | 271 |
| 2850 | 1,35 | 3,65 | 260 |
| | | Mittelwert = | 0,0000277 |

C. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,15 | 4,85 | 0,0000206 |
| 420 | 0,21 | 4,79 | 209 |
| 510 | 0,25 | 4,75 | 206 |
| 1400 | 0,66 | 4,34 | 217 |
| 1560 | 0,7 | 4,3 | 209 |
| | | Mittelwert = | 0,0000209 |

D. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,16 | 4,84 | 0,0000220 |
| 540 | 0,27 | 4,73 | 211 |
| 1530 | 0,68 | 4,32 | 206 |
| 1770 | 0,77 | 4,23 | 206 |
| 1850 | 0,81 | 4,19 | 209 |
| 1910 | 0,84 | 4,16 | 211 |
| 2890 | 1,165 | 3,835 | 210 |
| | | Mittelwert = | 0,0000210 |

E. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,01 | 4,99 = a | |
| 30 | 0,32 | 4,67 | 0,000458 |
| 60 | 0,58 | 4,41 | 440 |
| 90 | 0,78 | 4,21 | 415 |
| 120 | 1,06 | 3,93 | 450 |
| 150 | 1,145 | 3,845 | 398 |
| 180 | 1,28 | 3,71 | 384 |
| 300 | 1,68 | 3,31 | 339 |
| 420 | 2,045 | 2,945 | 331 |
| | | Mittelwert = | 0,000401 |

F. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,26 | 4,74 | 0,0000914 |
| 240 | 0,455 | 4,545 | 834 |
| 360 | 0,65 | 4,35 | 830 |
| 500 | 0,795 | 4,205 | 756 |
| 540 | 0,86 | 4,14 | 769 |
| 1460 | 1,425 | 3,575 | 546 |
| 1960 | 1,65 | 3,35 | 503 |
| | | Mittelwert = | 0,0000736 |

G. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,97 | 4,03 | 0,000160 |
| 325 | 1,01 | 3,99 | 156 |
| 390 | 1,21 | 3,79 | 164 |
| 420 | 1,29 | 3,71 | 166 |
| 480 | 1,42 | 3,58 | 165 |
| 525 | 1,54 | 3,46 | 170 |
| 1465 | 2,94 | 2,06 | 195 |
| 1520 | 3,01 | 1,99 | 199 |
| | | Mittelwert = | 0,000172 |

Tabelle VII.

k-Werte für die Reaktion : $(C_5H_{11})_2NH + C_5H_{11}J = (C_5H_{11})_3NHJ$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,15 | 4,85 | 0,0000205 + |
| 420 | 0,19 | 4,18 | 188 |
| 545 | 0,245 | 4,755 | 189 |
| 1380 | 0,56 | 4,44 | 183 |
| 1750 | 0,675 | 4,325 | 178 |
| 1940 | 0,73 | 4,27 | 176 |
| | | Mittelwert = | 0,0000183 |

B. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,1 | 4,9 | 0,0000136 |
| 500 | 0,16 | 4,84 | 132 |
| 530 | 0,17 | 4,83 | 133 |
| 1420 | 0,41 | 4,59 | 126 |
| 1800 | 0,535 | 4,465 | 133 |
| 2850 | 0,75 | 4,25 | 124 |
| 3120 | 0,795 | 4,205 | 121 |
| 5820 | 1,24 | 3,76 | 113 |
| | | Mittelwert = | 0,0000127 |

C. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,86 | 4,14 | 0,000139 |
| 400 | 1,10 | 3,90 | 145 |
| 425 | 1,135 | 3,865 | 138 |
| 485 | 1,22 | 3,78 | 133 |
| 560 | 1,31 | 3,69 | 127 |
| 580 | 1,34 | 3,66 | 126 |
| 595 | 1,36 | 3,64 | 126 |

Mittelwert = 0,000134

D. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1470 | 0,34 | 4,66 | 0,00000993 |
| 2880 | 0,605 | 4,395 | 956 |
| 4380 | 0,825 | 4,175 | 902 |
| 5750 | 1,01 | 3,99 | 881 |
| 10140 | 1,43 | 3,57 | 790 |
| 10560 | 1,45 | 3,55 | 774 |

Mittelwert = 0,00000883

E. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,25 | 4,75 | 0,000175 |
| 120 | 0,43 | 4,57 | 157 |
| 190 | 0,65 | 4,35 | 157 |
| 340 | 1,01 | 3,99 | 149 |
| 450 | 1,20 | 3,80 | 140 |
| 500 | 1,29 | 3,71 | 139 |
| 540 | 1,305 | 3,695 | 131 |

Mittelwert = 0,000150

F. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,25 | 4,75 | 0,0000351 |
| 480 | 0,34 | 4,66 | 304 |
| 1440 | 0,765 | 4,235 | 251 |
| 1650 | 0,845 | 4,155 | 247 |
| 1870 | 0,885 | 4,115 | 230 |
| 2850 | 1,185 | 3,815 | 218 |
| 4330 | 1,465 | 3,535 | 191 |
| | | Mittelwert = | 0,0000256 |

G. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 310 | 0,84 | 4,16 | 0,000130 |
| 360 | 0,92 | 4,08 | 125 |
| 415 | 1,07 | 3,93 | 131 |
| 480 | 1,18 | 3,82 | 129 |
| 500 | 1,17 | 3,83 | 122 |
| 1425 | 2,105 | 2,895 | 102 |
| | | Mittelwert = | 0,000123 |

## Tabelle VIII.

k-Werte für die Reaktion: $(C_5H_{11})_3N + C_5H_{11}J = (C_5H_{11})_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 10
A. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1440 | 0,115 | 4,885 | 0,00000327 + |
| 4700 | 0,34 | 4,66 | 310 |
| 8700 | 0,575 | 4,425 | 299 |
| 10520 | 0,68 | 4,32 | 299 |
| 13000 | 0,82 | 4,18 | 302 |
| 14870 | 0,9 | 4,1 | 295 |
| 16020 | 0,96 | 4,04 | 297 |
| | | Mittelwert = | 0,00000300 |

B. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 2900 | 0,15 | 4,85 | 0,00000213 |
| 5750 | 0,29 | 4,71 | 214 |
| 8740 | 0,39 | 4,61 | 194 |
| 10160 | 0,485 | 4,515 | 211 |
| 13380 | 0,595 | 4,405 | 202 |
| 14430 | 0,61 | 4,39 | 193 |
| 15960 | 0,67 | 4,33 | 194 |
| 19200 | 0,795 | 4,205 | 197 |
| | | Mittelwert = | 0,00000202 |

C. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 5700 | 0,60 | 4,40 | 0,00000478 |
| 7650 | 0,735 | 4,265 | 451 |
| 10080 | 0,905 | 4,095 | 438 |
| 11450 | 0,965 | 4,035 | 418 |
| 12930 | 1,06 | 3,94 | 416 |
| 13140 | 1,12 | 3,88 | 439 |
| | | Mittelwert = | 0,00000440 |

D. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 13020 | 0,08 | 4,92 | 0,000000250 |
| 23120 | 0,13 | 4,87 | 231 |
| 25030 | 0,15 | 4,85 | 247 |
| 26500 | 0,14 | 4,86 | 217 |
| 28960 | 0,16 | 4,84 | 228 |
| | | Mittelwert = | 0,000000235 |

E. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 8650 | 0,19 | 4,81 | 0,000000913 + |
| 10550 | 0,215 | 4,785 | 852 |
| 13000 | 0,26 | 4,74 | 844 |
| 18820 | 0,34 | 4,66 | 775 |
| 20620 | 0,365 | 4,635 | 764 |
| 23470 | 0,435 | 4,565 | 812 |
| | | Mittelwert = | 0,000000810 |

F. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 1450 | 0,415 | 4,585 | 0,0000125 + |
| 1915 | 0,505 | 4,495 | 117 |
| 2880 | 0,66 | 4,34 | 106 |
| 3350 | 0,75 | 4,25 | 105 |
| 4350 | 0,91 | 4,09 | 100 |
| 5730 | 1,195 | 3,805 | 110 |
| | | Mittelwert = | 0,0000108 |

G. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 3330 | 0,155 | 4,845 | 0,00000192 |
| 4280 | 0,185 | 4,815 | 180 |
| 8730 | 0,3 | 4,7 | 144 |
| 10430 | 0,31 | 4,69 | 127 |
| 12980 | 0,375 | 4,625 | 126 |
| 14400 | 0,415 | 4,585 | 126 |
| 15950 | 0,445 | 4,555 | 122 |
| 18850 | 0,48 | 4,52 | 113 |
| | | Mittelwert = | 0,00000141 |

H. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 500 | 0,225 | 4,775 | 0,0000188 |
| 1465 | 0,45 | 4,55 | 135 |
| 3040 | 0,885 | 4,115 | 141 |
| 4360 | 1,395 | 3,605 | 177 |
| 4830 | 1,595 | 3,405 | 194 |
| | | Mittelwert = | 0,0000167 |

## Tabelle IX.

k-Werte für die Reaktion: $(C_5H_{11})_3N + C_5H_{11}Br = (C_5H_{11})_4NBr$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 10080 | 0,46 | 4,54 | 0,00000201 |
| 12050 | 0,54 | 4,46 | 201 |
| 13140 | 0,57 | 4,43 | 196 |
| 15900 | 0,67 | 4,33 | 195 |
| 18720 | 0 8 | 4,2 | 203 |
| | | Mittelwert = | 0,00000200 |

B. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 7200 | 0,19 | 4,81 | 0,00000101 |
| 10150 | 0,265 | 4,735 | 101 |
| 15920 | 0,385 | 4,615 | 105 |
| 21600 | 0,46 | 4,54 | 094 |
| 31680 | 0,675 | 4,325 | 099 |
| | | Mittelwert = | 0,00000100 |

C. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 12980 | 0,08 | 4,92 | 0,000000251 |
| 18760 | 0,105 | 4,895 | 229 |
| 28800 | 0,15 | 4,85 | 214 |
| 32240 | 0,175 | 4,825 | 225 |
| 34720 | 0,18 | 4,82 | 215 |
| | | Mittelwert = | 0,000000227 |

## Tabelle X.

k-Werte für die Reaktion : $(C_5H_{11})_3N + CH_3J = (C_5H_{11})_3(CH_3)NJ$
Temperatur = 50° C. v = 40

A. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,012 | 4,988 = a | |
| 30 | 0,188 | 4,8 | 0,000262 |
| 75 | 0,418 | 4,57 | 245 |
| 120 | 0,668 | 4,32 | 258 |
| 240 | 1,178 | 3,81 | 258 |
| 300 | 1,354 | 3,634 | 249 |
| 360 | 1,526 | 3,462 | 246 |
| 420 | 1,722 | 3,266 | 252 |
| 540 | 2,026 | 2,962 | 254 |
| | | Mittelwert = | 0,000253 |

B. In *Toluol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,03 | 4,97 = a | |
| 60 | 0,22 | 4,75 | 0,000155 |
| 90 | 0,316 | 4,654 | 152 |
| 180 | 0,584 | 4,386 | 149 |
| 240 | 0,746 | 4,224 | 148 |
| 300 | 0,92 | 4,05 | 152 |
| 360 | 1,042 | 3,928 | 148 |
| 420 | 1,166 | 3,804 | 147 |
| 540 | 1,404 | 3,566 | 147 |
| | | Mittelwert = | 0,000150 |

C. In *Xylol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 90 | 0,17 | 4,83 | 0,0000782 |
| 180 | 0,338 | 4,662 | 806 |
| 240 | 0,45 | 4,55 | 824 |
| 300 | 0,58 | 4,42 | 871 |
| 360 | 0,686 | 4,314 | 883 |
| 420 | 0,778 | 4,222 | 878 |
| 480 | 0,86 | 4,14 | 866 |
| | | Mittelwert = | 0,0000844 |

D. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,05 | 4,95 = a | |
| 40 | 0,88 | 4,07 | 0,00109 |
| 80 | 1,52 | 3,43 | 112 |
| 120 | 1,98 | 2,97 | 110 |
| 240 | 2,77 | 2,18 | 107 |
| 300 | 3,02 | 1,93 | 106 |
| 360 | 3,22 | 1,73 | 105 |
| | | Mittelwert = | 0,00108 |

E. In *Brombenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,08 | 4,92 = a | |
| 30 | 1,0 | 3,92 | 0,00173 |
| 60 | 1,72 | 3,20 | 182 |
| 90 | 2,20 | 2,72 | 183 |
| 120 | 2,7 | 2,22 | 206 |
| 240 | 3,28 | 1,64 | 173 |
| 300 | 3,5 | 1,42 | 167 |
| 360 | 3,7 | 1,22 | 171 |
| 420 | 3,86 | 1,06 | 176 |
| | | Mittelwert = | 0,00179 |

F. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,88 | 4,12 = a | |
| 8 | 0,82 | 3,30 | 0,00754 |
| 15 | 1,32 | 2,8 | 763 |
| 20 | 1,62 | 2,50 | 785 |
| 25 | 1,84 | 2,28 | 784 |
| 30 | 2,0 | 2,12 | 763 |
| 40 | 2,32 | 1,8 | 782 |
| 50 | 2,48 | 1,64 | 734 |
| | | Mittelwert = | 0,00767 |

G. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,05 | 4,95 = a | |
| 60 | 0,88 | 4,07 | 0,000705 |
| 90 | 1,19 | 3,76 | 710 |
| 120 | 1,44 | 3,51 | 691 |
| 180 | 1,9 | 3,05 | 699 |
| 240 | 2,24 | 2,71 | 696 |
| 300 | 2,462 | 2,488 | 666 |
| 420 | 2,89 | 2,06 | 675 |
| | | Mittelwert = | 0,000692 |

H. In *Aethanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,07 | 4,93 = a | |
| 40 | 0,47 | 4,46 | 0,000534 |
| 80 | 0,848 | 4,082 | 527 |
| 150 | 1,396 | 3,534 | 534 |
| 240 | 1,72 | 3,21 | 453 |
| 300 | 2,2 | 2,73 | 545 |
| 375 | 2,35 | 2,57 | 495 |
| 420 | 2,44 | 2,48 | 464 |
| | | Mittelwert = | 0,000508 |

I. In *Propanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,03 | 4,97 = a | |
| 20 | 0,17 | 4,8 | 0,000356 |
| 60 | 0,47 | 4,5 | 350 |
| 90 | 0,7 | 4,27 | 367 |
| 180 | 1,23 | 3,74 | 368 |
| 240 | 1,5 | 3,47 | 362 |
| 300 | 1,76 | 3,21 | 368 |
| 360 | 1,91 | 3,06 | 349 |
| 420 | 2,14 | 2,83 | 362 |
| | | Mittelwert = | 0,000360 |

K. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,02 | 4,98 = a | |
| 30 | 0,84 | 4,14 | 0 00136 |
| 50 | 1,2 | 3,78 | 127 |
| 70 | 1,66 | 3,32 | 144 |
| 120 | 2,2 | 2,78 | 133 |
| 180 | 2,66 | 2,32 | 128 |
| 240 | 3,02 | 1,96 | 129 |
| 300 | 3,22 | 1,76 | 123 |
| | | Mittelwert = | 0,00131 |

L. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,22 | 4,78 = a | |
| 5 | 0,48 | 4,30 | 0 00466 |
| 15 | 1,22 | 3,56 | 477 |
| 35 | 2,06 | 2,72 | 452 |
| 45 | 2,34 | 2,44 | 445 |
| 60 | 2,68 | 2,1 | 444 |
| 90 | 3,08 | 1,70 | 420 |
| | | Mittelwert = | 0,00450 |

M. In *Paraldehyd*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,01 | 4,99 = a | |
| 70 | 0,34 | 4,65 | 0 000209 |
| 120 | 0,56 | 4,43 | 206 |
| 180 | 0,738 | 4,252 | 193 |
| 240 | 0,956 | 4,034 | 198 |
| 300 | 1,168 | 3,822 | 204 |
| 360 | 1,33 | 3,66 | 202 |
| 420 | 1,49 | 3,5 | 203 |
| 480 | 1,63 | 3,36 | 203 |
| | | Mittelwert = | 0,000202 |

N. In *Benzaldehyd*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,07 | 4,93 = a | |
| 30 | 0,13 | 4,8 | 0,000183 + |
| 70 | 0,282 | 4,648 | 175 + |
| 180 | 0,75 | 4,18 | 202 |
| 240 | 0,95 | 3,98 | 202 |
| 300 | 1,15 | 3,78 | 206 |
| 420 | 1,47 | 3,46 | 205 |
| 480 | 1,602 | 3,328 | 204 |
| | | Mittelwert = | 0,000204 |

O. In *Anisol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,11 | 4,89 = a | |
| 30 | 0,86 | 4,03 | 0,00145 |
| 60 | 1,42 | 3,47 | 139 |
| 180 | 2,6 | 2,29 | 129 |
| 240 | 2,95 | 1,94 | 130 |
| 300 | 3,14 | 1,75 | 122 |
| 360 | 3,34 | 1,55 | 122 |
| 420 | 3,53 | 1,36 | 126 |
| | | Mittelwert = | 0,00130 |

P. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,03 | 4,97 = a | |
| 20 | 0,72 | 4,25 | 0,00171 |
| 40 | 1,16 | 3,81 | 153 |
| 60 | 1,55 | 3,42 | 156 |
| 80 | 1,85 | 3,12 | 149 |
| 100 | 2,18 | 2,79 | 157 |
| 180 | 2,84 | 2,13 | 149 |
| 240 | 3,14 | 1,83 | 144 |
| 300 | 3,32 | 1,65 | 135 |
| | | Mittelwert = | 0,00152 |

## Tabelle XI.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 5

A. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,325 | 4,675 | 0,000116 |
| 180 | 0,4325 | 4,5675 | 105 |
| 300 | 0,705 | 4,295 | 109 |
| 360 | 0,915 | 4,085 | 124 |
| 460 | 1,008 | 3,992 | 119 |
| 475 | 1,075 | 3,925 | 115 |
| 1400 | 2,28 | 2,72 | 120 |
| 1420 | 2,315 | 2,685 | 121 |
| | | Mittelwert = | 0,000116 |

B. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,03 | 4,97 = a | |
| 40 | 0,6275 | 4,3425 | 0,000727 |
| 60 | 0,9275 | 4,0425 | 769 |
| 80 | 1,115 | 3,885 | 727 |
| 100 | 1,405 | 3,565 | 793 |
| 125 | 1,6325 | 3,3375 | 787 |
| 140 | 1,76 | 3,24 | 781 |
| | | Mittelwert = | 0,000764 |

C. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 100 | 0,1425 | 4,8575 | 0,0000587 |
| 240 | 0,325 | 4,675 | 579 |
| 300 | 0,4075 | 4,5925 | 592 |
| 420 | 0,5425 | 4,4575 | 580 |
| 1400 | 1,3825 | 3,6175 | 546 |
| 1560 | 1,4875 | 3,5125 | 543 |
| 1890 | 1,69 | 3,31 | 540 |
| 2880 | 2,215 | 2,785 | 552 |
| | | Mittelwert = | 0,0000565 |

D. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,3025 | 4,6975 | 0,000215 |
| 100 | 0,4975 | 4,5025 | 221 |
| 140 | 0,655 | 4,345 | 215 |
| 180 | 0,8 | 4,2 | 212 |
| 240 | 0,9775 | 4,0225 | 202 |
| 300 | 1,1775 | 3,8225 | 205 |
| 370 | 1,355 | 3,645 | 201 |
| | | Mittelwert = | 0,000210 |

Tabelle XII.

k-Werte für die Reaktion : $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$ in Lösungsmittel — Gemischen.
Temperatur = 50 ° C. v = 10

A. In *Benzol + Chlorbenzol, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 260 | 0,4325 | 4,5675 | 0,0000728 |
| 470 | 0,715 | 4,285 | 710 |
| 500 | 0,75 | 4,25 | 706 |
| 1415 | 1,655 | 3,345 | 699 |
| 1460 | 1,705 | 3,295 | 709 |
| 1540 | 1,745 | 3,255 | 696 |
| | | Mittelwert = | 0,0000708 |

B. In *Benzol + Methanol, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,42 | 4,58 | 0,0000611 |
| 420 | 0,575 | 4,425 | 619 |
| 1200 | 1,355 | 3,645 | 620 |
| 1300 | 1,42 | 3,58 | 610 |
| 1400 | 1,52 | 3,48 | 624 |
| 1500 | 1,56 | 3,44 | 605 |
| 1680 | 1,7 | 3,3 | 613 |
| 1860 | 1,82 | 3,18 | 615 |
| | | Mittelwert = | 0,0000615 |

C. In *Benzol + Nitrobenzol, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,04 | 4,96 = a | |
| 30 | 0,295 | 4,665 | 0,000425 |
| 60 | 0,565 | 4,395 | 432 |
| 90 | 0,81 | 4,15 | 437 |
| 120 | 1,01 | 3,95 | 430 |
| 240 | 1,66 | 3,30 | 423 |
| 360 | 2,165 | 2,795 | 434 |
| 400 | 2,3 | 2,66 | 436 |
| | | Mittelwert = | 0,000431 |

D. In *Benzol + Aceton, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,32 | 4,68 | 0,000228 |
| 120 | 0,62 | 4,38 | 236 |
| 180 | 0,875 | 4,125 | 236 |
| 240 | 1,125 | 3,875 | 242 |
| 300 | 1,32 | 3,68 | 239 |
| 360 | 1,51 | 3,49 | 240 |
| 480 | 1,805 | 3,195 | 235 |
| | | Mittelwert = | 0,000237 |

E. In *Benzol + Benzylalkohol, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 180 | 0,3625 | 4,6375 | 0,0000869 |
| 435 | 0,785 | 4,215 | 856 |
| 465 | 0,825 | 4,175 | 850 |
| 1380 | 1,865 | 3,135 | 862 |
| 1500 | 1,985 | 3,015 | 878 |
| 1650 | 2,08 | 2,92 | 863 |
| 1730 | 2,145 | 2,855 | 869 |
| 1850 | 2,195 | 2,805 | 846 |
| | | Mittelwert = | 0,0000862 |

F. In *Benzol + Benzylalkohol, 2 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 300 | 0,38 | 4,62 | 0,0000548 |
| 480 | 0,575 | 4,425 | 541 |
| 1410 | 1,425 | 3,575 | 565 |
| 1500 | 1,51 | 3,49 | 577 |
| 1680 | 1,63 | 3,37 | 576 |
| 1800 | 1,72 | 3,28 | 583 |
| 3100 | 2,33 | 2,67 | 563 |
| | | Mittelwert = | 0,0000565 |

G. In *Nitrobenzol + Aceton, 1 + 1*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,02 | 4,98 = a | |
| 30 | 0,43 | 3,55 | 0,000633 |
| 60 | 0,79 | 4,19 | 631 |
| 100 | 1,14 | 3,84 | 596 |
| 120 | 1,315 | 3,665 | 600 |
| 180 | 1,78 | 3,2 | 621 |
| 240 | 2,14 | 2,84 | 630 |
| 370 | 2,61 | 2,37 | 598 |
| | | Mittelwert = | 0,000616 |

Tabelle XIII.

Versuch über die Einwirkung von molekularem Jod.
k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Benzol + 0,127 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 360 | 0,265 | 4,735 | 0,0000311 |
| 490 | 0,355 | 4,645 | 312 |
| 1490 | 0,915 | 4,085 | 301 |
| 1750 | 1,04 | 3,96 | 300 |
| 1890 | 1,095 | 3,905 | 297 |
| | | Mittelwert = | 0,0000304 |

In *Benzol + 0,254 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 430 | 0,3 | 4,7 | 0,0000297 |
| 1500 | 0,88 | 4,12 | 285 |
| 1760 | 0,975 | 4,025 | 275 |
| 1900 | 1,0 | 4,0 | 263 |
| | | Mittelwert = | 0,0000280 |

B. In *Methanol + 0,127 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 125 | 0,21 | 4,79 | 0,0000702 |
| 250 | 0,39 | 4,61 | 677 |
| 360 | 0,53 | 4,47 | 659 |
| 440 | 0,655 | 4,345 | 685 |
| 1480 | 1,67 | 3,33 | 678 |
| | | Mittelwert = | 0,0000680 |

In *Methanol + 0,254 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 140 | 0,225 | 4,775 | 0,0000673 |
| 320 | 0,47 | 4,53 | 648 |
| 500 | 0,715 | 4,285 | 667 |
| 1500 | 1,6 | 3,4 | 627 |
| | | Mittelwert = | 0,0000654 |

C. In *Aceton + 0,127 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,54 | 4,46 | 0,000404 |
| 100 | 0,8 | 4,2 | 381 |
| 240 | 1,6 | 3,4 | 392 |
| 300 | 1,81 | 3,19 | 377 |
| 350 | 1,96 | 3,04 | 368 |
| | | Mittelwert = | 0,000384 |

In *Aceton + 0,254 g Jod auf 100 ccm*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 75 | 0,625 | 4,375 | 0,000381 |
| 270 | 1,61 | 3,39 | 352 |
| | | Mittelwert = | 0,000367 |

## Tabelle XIV.

Versuch über die Einwirkung von Jodionen.
k-Werte für die Reaktion : $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Methanol* mit 0,15 g NaJ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,195 | 4,805 | 0,0000676 |
| 240 | 0,39 | 4,61 | 705 |
| 275 | 0,435 | 4,565 | 693 |
| 400 | 0,62 | 4,38 | 708 |
| 540 | 0,775 | 4,225 | 679 |
| 1400 | 1,595 | 3,405 | 669 |
| 1500 | 1,73 | 3,27 | 705 |
| | | Mittelwert = | 0,0000691 |

B. In Aceton mit 0,15 g NaJ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,545 | 4,455 | 0,000408 |
| 90 | 0,78 | 4,22 | 411 |
| 210 | 1,465 | 3,535 | 395 |
| 240 | 1,59 | 3,41 | 389 |
| 300 | 1,8 | 3,2 | 375 |
| 360 | 2,08 | 2,92 | 396 |
| 440 | 2,335 | 2,665 | 398 |
| | | Mittelwert = | 0,000396 |

C. In *Methanol* mit 0,106 g $(C_5H_{11})_4NJ$ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 400 | 0,595 | 4,405 | 0,0000675 |
| 450 | 0,635 | 4,365 | 647 |
| 530 | 0,765 | 4,235 | 682 |
| 1610 | 1,8 | 3,2 | 699 |
| 1820 | 1,885 | 3,115 | 665 |
| 2000 | 2,08 | 2,92 | 712 |
| | | Mittelwert = | 0,0000680 |

D. In *Aceton* mit 0,106 g $(C_5H_{11})_4NJ$ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 30 | 0,275 | 4,725 | 0,000386 |
| 60 | 0,555 | 4,445 | 416 |
| 90 | 0,775 | 4,225 | 408 |
| 180 | 1,3 | 3,7 | 390 |
| 240 | 1,615 | 3,385 | 398 |
| 300 | 1,815 | 3,185 | 380 |
| 425 | 2,355 | 2,645 | 419 |
| | | Mittelwert = | 0,000397 |

E. In *Nitrobenzol* mit 0,106 g $(C_5H_{11})_4NJ$ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 30 | 0,695 | 4,305 | 0,00108 |
| 60 | 1,275 | 3,725 | 114 |
| 90 | 1,62 | 3,38 | 104 |
| 120 | 1,965 | 3,035 | 108 |
| 150 | 2,26 | 2,74 | 110 |
| | | Mittelwert = | 0,00109 |

F. In *Aethylenchlorid* mit 0,106 g $(C_5H_{11})_4NJ$ auf 100 ccm

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 30 | 0,26 | 4,74 | 0,000366 |
| 60 | 0,455 | 4,545 | 334 |
| 90 | 0,68 | 4,32 | 350 |
| 180 | 1,175 | 3,825 | 341 |
| 315 | 1,755 | 3,245 | 343 |
| 360 | 1,84 | 3,16 | 324 |
| 450 | 2,135 | 2,865 | 331 |
| | | Mittelwert = | 0,000341 |

## Tabelle XVa.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
10 ccm Lösung geschüttelt mit 0,5 g aktiver Kohle
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 360 | 0,51 | 4,49 | 0,0000631 |
| 450 | 0,59 | 4,41 | 595 |
| 510 | 0,685 | 4,315 | 623 |
| 1460 | 1,535 | 3,465 | 607 |
| 1890 | 1,86 | 3,14 | 627 |
| | | Mittelwert = | 0,0000616 |

B. In *Toluol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 450 | 0,46 | 4,54 | 0,0000480 |
| 535 | 0,535 | 4,465 | 448 |
| 1480 | 1,235 | 3,765 | 443 |
| 1900 | 1,485 | 3,515 | 445 |
| | | Mittelwert = | 0,0000454 |

C. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 270 | 0,67 | 4,33 | 0,000117 |
| 300 | 0,73 | 4,27 | 114 |
| 360 | 0,84 | 4,16 | 112 |
| 480 | 1,11 | 3,89 | 119 |
| 500 | 1,10 | 3,90 | 113 |
| 510 | 1,135 | 3,865 | 115 |
| | | Mittelwert = | 0,000115 |

D. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 30 | 0,555 | 4,445 | 0,000832 |
| 60 | 0,97 | 4,03 | 802 |
| 90 | 1,335 | 3,665 | 809 |
| 120 | 1,635 | 3,365 | 810 |
| 180 | 2,065 | 2,935 | 782 |
| 210 | 2,315 | 2,685 | 821 |
| | | Mittelwert = | 0,000809 |

E. In *o-Nitrotoluol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,76 | 4,24 | 0,000597 |
| 100 | 1,10 | 3,90 | 564 |
| 125 | 1,39 | 3,61 | 616 |
| 200 | 1,79 | 3,21 | 558 |
| 270 | 2,165 | 2,835 | 566 |
| | | Mittelwert = | 0,000580 |

F. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 100 | 0,25 | 4,75 | 0,000105 |
| 260 | 0,595 | 4,405 | 104 |
| 300 | 0,69 | 4,31 | 107 |
| 360 | 0,8 | 4,2 | 106 |
| 420 | 0,915 | 4,085 | 107 |
| 500 | 1,05 | 3,95 | 106 |
| | | Mittelwert = | 0,000106 |

G. In *Aethanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,335 | 4,665 | 0,000120 |
| 240 | 0,675 | 4,325 | 130 |
| 300 | 0,845 | 4,155 | 136 |
| 400 | 1,075 | 3,925 | 137 |
| 450 | 1,11 | 3,89 | 127 |
| 480 | 1,15 | 3,85 | 124 |
| | | Mittelwert = | 0,000129 |

H. In *Propanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 180 | 0,35 | 4,65 | 0,0000836 |
| 420 | 0,77 | 4,23 | 828 |
| 480 | 0,885 | 4,115 | 895 |
| 540 | 0,93 | 4,07 | 846 |
| 550 | 0,96 | 4,04 | 864 |
| | | Mittelwert = | 0,0000854 |

I. In *Benzylalkohol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,27 | 4,73 | 0,000190 |
| 120 | 0,515 | 4,485 | 191 |
| 180 | 0,74 | 4,26 | 193 |
| 305 | 1,095 | 3,905 | 184 |
| 360 | 1,255 | 3,745 | 186 |
| 420 | 1,40 | 3,60 | 185 |
| | | Mittelwert = | 0,000188 |

K. In *Aceton*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 60 | 0,555 | 4,445 | 0,000416 |
| 130 | 0,97 | 4,03 | 370 |
| 240 | 1,65 | 3,35 | 410 |
| 300 | 1,89 | 3,11 | 405 |
| 360 | 2,075 | 2,925 | 394 |
| 420 | 2,215 | 2,785 | 379 |
| | | Mittelwert = | 0,000396 |

L. In *Anisol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,52 | 4,48 | 0,000193 |
| 300 | 1,09 | 3,91 | 186 |
| 435 | 1,47 | 3,53 | 191 |
| | | Mittelwert = | 0,000190 |

M. In *Methylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 170 | 0,54 | 4,46 | 0,000142 |
| 300 | 0,845 | 4,155 | 136 |
| 475 | 1,165 | 3,835 | 128 |
| 540 | 1,26 | 3,74 | 125 |
| | | Mittelwert = | 0,000133 |

N. In *Benzylacetat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,575 | 4,425 | 0,000217 |
| 300 | 1,235 | 3,765 | 219 |
| 400 | 1,47 | 3,53 | 208 |
| 450 | 1,62 | 3,38 | 213 |
| 495 | 1,735 | 3,265 | 215 |
| | | Mittelwert = | 0,000214 |

O. In *Aethylbenzoat*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 140 | 0,61 | 4,39 | 0,000199 |
| 250 | 0,895 | 4,105 | 174 |
| 285 | 0,99 | 4,01 | 173 |
| 420 | 1,38 | 3,62 | 182 |
| 480 | 1,46 | 3,54 | 172 |
| 520 | 1,56 | 3,44 | 174 |
| | | Mittelwert = | 0,000179 |

P. In *Aethylenchlorid*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 120 | 0,84 | 4,16 | 0,000337 |
| 150 | 0,99 | 4,01 | 329 |
| 180 | 1,19 | 3,81 | 348 |
| 310 | 1,775 | 3,225 | 355 |
| 360 | 1,9 | 3,1 | 340 |
| | | Mittelwert = | 0,000342 |

## Anhang.

k-Werte für die Reaktion: $(C_5H_{11})_3N + C_5H_{11}J = (C_5H_{11})_4NJ$
10 ccm Lösung geschüttelt mit 0,5 g aktiver Kohle
Temperatur = 50° C. v = 10

In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 4700 | 0,575 | 4,425 | 0,00000553 |
| 5800 | 0,72 | 4,28 | 580 |
| 8730 | 0,93 | 4,07 | 523 |
| 10150 | 1,075 | 3,925 | 540 |
| 10530 | 1,08 | 3,92 | 523 |
| | | Mittelwert = | 0,00000544 |

Tabelle XVb.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
10 ccm Lösung geschüttelt mit 1 g aktiver Kohle
Temperatur = 50° C. v = 10

A. In *Benzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 420 | 0,695 | 4,305 | 0,0000772 |
| 465 | 0,75 | 4,25 | 777 |
| 1500 | 1,83 | 3,17 | 770 |
| | | Mittelwert = | 0,0000773 |

B. In *Chlorbenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 100 | 0,28 | 4,72 | 0,000119 |
| 380 | 0,88 | 4,12 | 112 |
| 450 | 1,04 | 3,96 | 117 |
| | | Mittelwert = | 0,000116 |

C. In *Nitrobenzol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 40 | 0,685 | 4,315 | 0,000794 |
| 80 | 1,20 | 3,80 | 790 |
| 110 | 1,49 | 3,51 | 772 |
| | | Mittelwert = | 0,000785 |

D. In *Methanol*

| t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5 = a | |
| 200 | 0,51 | 4,49 | 0,000114 |
| 300 | 0,705 | 4,295 | 109 |
| 420 | 0,93 | 4,07 | 109 |
| | | Mittelwert = | 0,000111 |

## Tabelle XVI.

k-Werte für die Reaktion: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$
Temperatur = 50° C. v = 10
I. *10 ccm Lösung geschüttelt mit 2 g Bolus, bzw. Silica-Gel*

A. In *Benzol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 2 g Bolus | 480 | 0,29 | 4,71 | 0,0000257 |
| | 1470 | 0,73 | 4,27 | 233 |
| | 1800 | 0,9 | 4,1 | 244 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000245 |
| + 2 g Silica-Gel | 300 | 0,095 | 4,905 | 0,0000129 + |
| | 1420 | 0,33 | 4,67 | 0995 |
| | 1800 | 0,41 | 4,59 | 0991 |
| | 2880 | 0,615 | 4,385 | 0971 |
| | | | Mittelwert = | 0,00000986 |

B. In *Chlorbenzol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 2 g Bolus | 90 | 0,2 | 4,8 | 0,0000921 |
| | 240 | 0,46 | 4,54 | 844 |
| | 350 | 0,59 | 4,41 | 764 |
| | 465 | 0,74 | 4,26 | 747 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000819 |
| + 2 g Silica-Gel | 80 | 0,055 | 4,945 | 0,0000278 |
| | 250 | 0,145 | 4,855 | 239 |
| | 470 | 0,225 | 4,775 | 201 |
| | 1420 | 0,62 | 4,38 | 195 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000228 |

C. In *Nitrobenzol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 2 g Bolus | 60 | 0,83 | 4,17 | 0,000663 |
| | 90 | 1,135 | 3,865 | 652 |
| | 120 | 1,375 | 3,625 | 632 |
| | | | Mittelwert = | 0,000649 |
| + 2 g Silica-Gel | 20 | 0,145 | 4,855 | 0,000299 |
| | 45 | 0,245 | 4,755 | 229 |
| | 90 | 0,36 | 4,64 | 172 |
| | | | Mittelwert = | 0,000233 |

D. In *Methanol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 2 g Bolus | 210 | 0,26 | 4,74 | 0,0000562 + |
| | 295 | 0,34 | 4,66 | 495 |
| | 410 | 0,45 | 4,55 | 482 |
| | 520 | 0,545 | 4,455 | 471 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000483 |
| + 2 g Silica-Gel | 200 | 0,27 | 4,73 | 0,0000571 |
| | 300 | 0,365 | 4,635 | 525 |
| | 400 | 0,47 | 4,53 | 519 |
| | 1380 | 1,28 | 3,72 | 499 |
| | 1800 | 1,56 | 3,44 | 504 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000524 |

E. In *Anisol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 2 g Bolus | 270 | 0,715 | 4,285 | 0,000124 |
| | 350 | 0,87 | 4,13 | 120 |
| | 470 | 1,215 | 3,785 | 137 |
| | | | Mittelwert = | 0,000127 |
| + 2 g Silica-Gel | 220 | 0,22 | 4,78 | 0,0000418 |
| | 300 | 0,28 | 4,72 | 395 |
| | 400 | 0,37 | 4,63 | 400 |
| | 525 | 0,445 | 4,555 | 372 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000396 |

II. *10 ccm Lösung geschüttelt mit 1 g Bolus, bzw. Silica-Gel*

A. In *Benzol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 1 g Bolus | 500 | 0,305 | 4,695 | 0,0000260 |
| | 1350 | 0,725 | 4,275 | 251 |
| | 1800 | 0,95 | 4,05 | 261 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000257 |
| + 1 g Silica-Gel | 520 | 0,22 | 4,78 | 0,0000177 |
| | 1365 | 0,495 | 4,505 | 161 |
| | 1820 | 0,635 | 4,365 | 156 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000165 |

B. In *Nitrobenzol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 1 g Bolus | 80 | 1,24 | 3,76 | 0,000824 |
| | 120 | 1,675 | 3,325 | 840 |
| | 150 | 1,92 | 3,08 | 831 |
| | | | Mittelwert = | 0,000832 |
| + 1 g Silica-Gel | 30 | 0,405 | 4,595 | 0,000588 |
| | 50 | 0,56 | 4,44 | 505 |
| | 80 | 0,715 | 4,285 | 417 |
| | | | Mittelwert = | 0,000503 |

C. In *Methanol*

| | t | x | a—x | k |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 5 = a | |
| + 1 g Bolus | 500 | 0,63 | 4,37 | 0,0000576 |
| | 885 | 0,955 | 4,045 | 527 |
| | 1400 | 1,34 | 3,66 | 523 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000542 |
| + 1 g Silica-Gel | 900 | 1,02 | 3,98 | 0,0000569 |
| | 1150 | 1,225 | 3,775 | 564 |
| | 1340 | 1,39 | 3,61 | 575 |
| | | | Mittelwert = | 0,0000569 |

# Lebenslauf.

Ich, Karl, Heinrich, Gerhard Neemann, wurde am 29. Juni 1902 in Schönfeld bei Dresden als ältester Sohn des Apothekers Johann Karl Theodor Neemann und seiner Gemahlin Hanna, geb. Deichmann, geboren. Ich bin ev. luth. Konfession und besitze die hamburgische Staatsangehörigkeit. Ich besuchte das Realgymnasium des Johanneums in Hamburg und bestand dort Ostern 1921 die Reifeprüfung. Anschließend war ich 2 Jahre als Apothekerpraktikant in Crailsheim in Württemberg tätig und bestand im März 1923 die pharmazeutische Vorprüfung in Stuttgart. Das vorgeschriebene praktische Jahr als Apothekerassistent leistete ich in Hamburg ab und begann dann im S. S. 1924 das Studium der Pharmazie in München, das ich im S. S. 1926 in Rostock fortsetzte. Hier bestand ich im Mai 1927 die pharmazeutische Prüfung. Im Anschluß daran widmete ich mich dem Studium der reinen Chemie und arbeitete am Chemisch-pharmazeutischen Institut in Berlin, wo ich im April 1929 das Verbandshauptexamen bestand. Ich begann darauf in Rostock im Mai 1929 die vorliegende Arbeit, deren Thema mir Herr Professor Walden stellte.

Rostock, im März 1931.